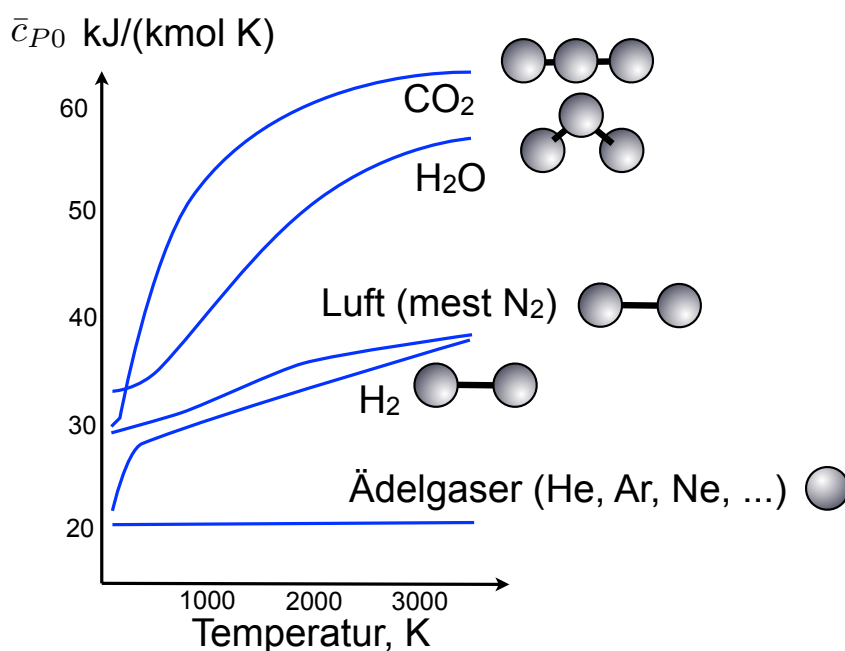


Statistisk Termodynamik

Kompendium 1

Jens Fjelstad, Marcus Berg



A good many times I have been present at gatherings of people who, by the standards of the traditional culture, are thought highly educated and who have with considerable gusto been expressing their incredulity at the illiteracy of scientists. Once or twice I have been provoked and have asked the company how many of them could describe the Second Law of Thermodynamics. The response was cold: it was also negative. Yet I was asking something which is about the scientific equivalent of: 'Have you read a work of Shakespeare's?'

C.P. Snow, *The Two Cultures* (1959)

Det här är kurslitteratur för FYGB02 (civ.ing., fysikprogrammet) och FYGL31 (lärarstudenter).

Det finns också ett kompendium 2. Vissa delar utgår från gratisboken "*Statistical and Thermal Physics*" av Gould & Tobochnik, som finns att ladda ned på stp.clarku.edu/notes som fördjupning.

Innehåll

1 Kinetisk gasteori för ideal gas	3
1.1 Inledning: Allmänna gaslagen	3
1.2 Kinetisk teori för klassisk ideal gas	4
1.3 Specifik värmekapacitet från kinetisk teori	7
1.4 Ekvipartitionsteoremet	8
1.5 Fasta ämnens värmekapacitet	8
1.6 Ytterligare frihetsgrader	8
2 Från ideal till reell gas	10
2.1 Nästan ideal gas: van der Waals gaslag	10
2.2 Entalpiändring och vdW	12
3 Entropi	14
3.1 Definitioner	14
3.2 Den termodynamiska gränsen	14
3.3 Ledtrådar vad entropi är	14
3.4 Sannolikhetsfördelningar	15
3.5 Mikrokanonisk ensemble (E, V, N konstant)	17
4 Från mikro till makro	24
4.1 Kanonisk ensemble (T, V, N konstant)	24
4.2 Ideal gas	28
4.3 "Nästan ideala" gaser	29
4.4 Växelverkan, partikelstorlek	29
A Matematiskt appendix	31
A.1 Gauss integral	32
A.2 Binomialkoefficienten	32
A.3 Antalet tillstånd Ω i Einsteins fasta ämne	32
A.4 Stirlings approximation	32

Introduktion

För den tänkande student som läser Cengel & Boles (C & B) dyker konceptuella frågor upp, t.ex.:

- Vad är egentligen "inre" energi u ? Hur hänger det ihop med temperatur T ?
- Vad betyder det mikroskopiskt att en gas är "ideal"? (fig. 3-46 i C & B – siffror för uppl. 9)
- Och värmekapacitet c ? Varför beror den på temperaturen för vissa ämnen? (fig. 4-24 i C & B)
- Vad är egentligen entropi s ?
- Följer termodynamikens andra huvudsats från någon "fysikalisk princip"?
- Varför fungerar van der Waals gaslag (ekvation 3-22 i C & B) något bättre än allmänna gaslagen? Vad betyder konstanterna a och b i van der Waals gaslag?
- Vad händer vid en fasomvandling? Varför är kritiskt tryck och temperatur P_{cr}, T_{cr} olika för olika ämnen medan kompressibilitetsfaktorn Z (fig. 3-48 i boken) är väldigt lika?

Statistisk termodynamik har som mål att utifrån den mikroskopiska beskrivningen av ett system (t.ex. molekylerna i en gas) kunna besvara frågorna ovan, åtminstone i stora drag. Makroskopiska

system har typiskt storleksordningen en miljon miljard miljarder partiklar (antalet partiklar i en mol). Dynamiken för alla de partiklarna skulle vara hopplöst komplicerad att simulera i detalj även på de mest kraftfulla datorer som finns. En sådan simulering skulle också i många avseenden vara *onödigt* komplicerad: man är sällan så väldigt intresserad var varje molekyl är. Istället ersätter vi detaljerad information om varje molekyls läge och hastighet med statistisk information, t.ex. medelhastigheten.

1 Kinetisk gasteori för ideal gas

1.1 Inledning: Allmänna gaslagen

I kursboken Cengel & Boles skrivs allmänna gaslagen oftast $Pv = RT$ där konstanten R har olika värde för varje ämne. Du har nog sett en annan version av allmänna gaslagen, något i stil med $PV = nR_uT$ där n är antalet mol. Där är R_u den allmänna gaskonstanten, som inte beror på ämnet, och $R = R_u/M$ där M är molmassan (kg/mol). I Cengel & Boles kap. 3-6 visar de relationen mellan de två ekvivalenta formuleringarna. Vi kommer att använda en version som liknar den senare, men istället för antalet mol använder man *totala antalet partiklar* N istället, som är $N = n N_A$, där N_A är *Avogadros tal*, dvs. antalet partiklar i en mol.¹

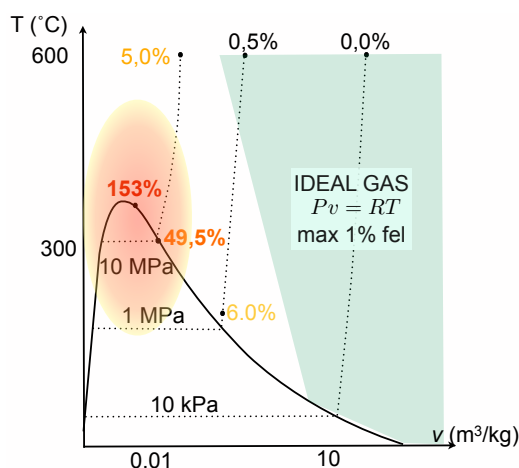
Om vi inför *Boltzmanns konstant*

$$k_B = \frac{R_u}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ partiklar/mol}} \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{per partikel}) \quad (1.1)$$

så får vi formen av allmänna gaslagen som vi kommer att använda i det här kompendiet:

$$PV = Nk_B T .$$

Man kan i stora drag säga att vi i statistisk termodynamik betraktar väldigt små effekter ($k_B \approx 10^{-23}$ i SI-enheter) för väldigt många partiklar (t.ex. $N_A \approx 10^{23}$) som tillsammans ger något som är vardagsstorlek ($R_u = k_B \cdot N_A \approx 8$ i SI-enheter). I omdefinitionen av SI-systemet 2019 så är Boltzmanns konstant en grundstorhet med det *exakta* värdet $k_B = 1,380\,649(00000\dots) \cdot 10^{-23}$ J/K. En kelvin är numera den temperaturändring som orsakar en ändring $1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ J i termisk energi. Att k_B är mer fundamental än temperatur passar bra med argumenten vi kommer att gå igenom.



FIGUR 1: Ideal gas är en bra approximation i den gröna (skuggade) regionen till höger i T - v -diagrammet. Det är för hög specifik volym $v = 1/\rho$, som är låg densitet ρ (kg/m³).

¹Tyvärr kallas antalet mol N i Cengel & Boles, medan N för oss alltid är antalet partiklar. Det är inget större problem eftersom de sällan använder N . Vi försöker vara tydliga när det är någon skillnad i notation.

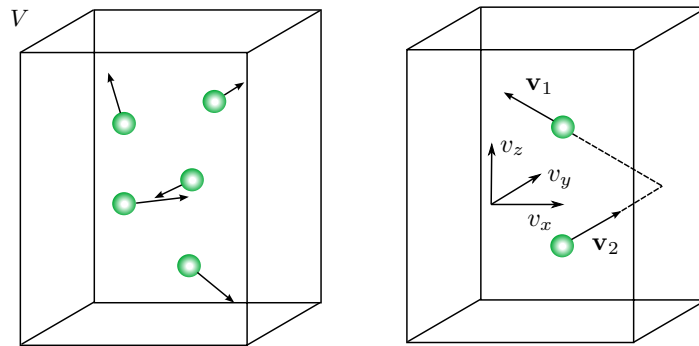
1.2 Kinetisk teori för klassisk ideal gas

En *ideal gas* i klassisk termodynamik är en gas som uppfyller allmänna gaslagen $PV = Nk_B T$. Man kan beskriva molekylerna i en ideal gas med följande antaganden (det brukar kallas *kinetisk teori*):

- Vi försummar de enskilda molekylernas volym, och antar att de inte har någon intern struktur som påverkar våra räkningar. Man säger att de är "punktformiga".
- Molekylerna i gasen kolliderar inte med varandra och utövar heller inga krafter på varandra. (De får däremot studsas mot väggarna, se fig. 2.)
- Molekylernas rörelse beskrivs av *klassisk* mekanik, som betyder att man försummar effekter från kvantfysik och relativitetsteori.

De här antagandena skall ses som en utgångspunkt, en förenklad *modell* från vilken man kan generalisera (dvs. ge upp något av antagandena) och kunna beskriva realistiska gaser.

Vi börjar med att räkna ut molekylernas rörelseenergi i en ideal gas. Betrakta en gas med N molekyler i en behållare med volym V . Vi vet ingenting om hastighetsvektorn \mathbf{v} hos en enskild molekyl,



FIGUR 2: Vi antar att molekylerna inte kolliderar alls med varandra, och med väggarna kolliderar de bara elastiskt.

utan vi skall istället betrakta *medelvärden* av molekylernas hastigheter. Beteckna medelvärdet med ett streck ovanför:²

$$\text{medelhastighet i } x\text{-led: } \overline{v_x}$$

Vi antar att behållaren står stilla, och att molekylerna inte påverkas av några yttre krafter (kallas "enkelt kompressibelt" i boken, kap. 1-6). Då N är väldigt stort är det rimligt att anta att för varje molekyl som har positiv hastighetsvektor \mathbf{v} så finns en annan molekyl som har negativ hastighet $-\mathbf{v}$, så medelvärdena borde vara noll:

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0, \quad (1.2)$$

dvs. $\overline{\mathbf{v}} = 0$. (Vi bevisar det i extrakompendiet.) Det finns ingen liknande anledning varför medelvärdet av *rörelseenergin* skulle vara noll, för det finns inga molekyler med negativ energi.

Eftersom alla riktningar är ekvivalenta är det rimligt att anta att

$$\overline{\mathbf{v}^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \cdot \overline{v_x^2}. \quad (1.3)$$

Notera $\overline{v_x^2} \neq 0$ fast $\overline{v_x} = 0$. I statistik kallas medelvärdet av en variabel i kvadrat för *variansen*.

²ibland ser man beteckningen $\langle v_x \rangle$, som betyder samma sak. Notera att det här strecket inte har något att göra med strecket i boken på t.ex. $\overline{c_P}$, där strecket betyder "per mol".

Inre energin i en ideal gas

Den *inre energin* U i en gas är summan av alla individuella molekylers energier. En molekyl med hastigheten \mathbf{v} har rörelseenergi $E_k = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$, och vi betraktar ett rent ämne där alla partiklarna har samma massa m . Så medelvärdet av rörelseenergin per partikel är

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2}m\overline{\mathbf{v}^2}.$$

Rörelseenergin för alla N partiklarna i gasen är alltså N gånger det, som är inre energin

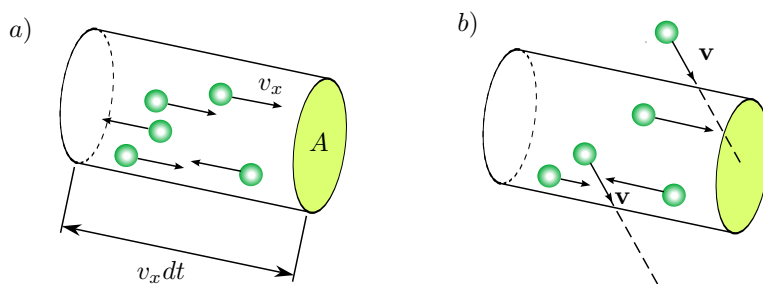
$$U = N\overline{E_k} = N \cdot \frac{1}{2}m\overline{\mathbf{v}^2}, \quad (1.4)$$

om vi till att börja med antar att *potentiella* energin är noll (inga yttre krafter och inga krafter mellan partiklarna). Omvänt kan vi räkna ut medelvärdet $\overline{v_x^2}$ från inre energin:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{\mathbf{v}^2} = \frac{2}{3} \frac{U}{mN}. \quad (1.5)$$

Trycket i en ideal gas

Trycket uppstår då molekylerna kolliderar med väggarna. Vi betraktar en molekyl med x -hastighet v_x som studsar mot en vägg i yz -planet (se fig. 2a). Molekylen får rörelsemängdsändringen (impulsen) $\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1 = -2mv_x\mathbf{i}$ under kollisionen, och väggen får därmed motsatta impulsen $\Delta\mathbf{p} = 2mv_x\mathbf{i}$. Antag



FIGUR 3: a) Antalet molekyler som träffar A på tiden dt är $\frac{1}{2}Av_x dt$ gånger tätheten. b) varför man bara behöver betrakta impulsändring i en riktning.

till att börja med $v_y = v_z = 0$ och att alla molekyler har precis en given fart $|v_x|$. Antalet molekyler som träffar en area A under tiden dt ges av (se fig. 3a)

$$\text{antal träffar} = \frac{1}{2}Av_x dt \frac{N}{V}. \quad (1.6)$$

Faktorn $1/2$ kommer av att hälften är på väg bort från väggen (dvs. hälften av de som har farten $|v_x|$ har hastigheten $v_x < 0$), och N/V är antalet partiklar per volymenhet, som kallas *partikeldensiteten* ρ_p . Vi antog $v_y = v_z = 0$, men så länge N är stort är det rimligt att anta att för varje molekyl som rör sig ut ur cylindern innan den träffar tvärsnittsarean finns en molekyl utanför cylindern som åker in och träffar arean (se fig. 3b), så även om vi inte antar $v_y = v_z = 0$ får vi ändå (1.6).

Den totala impulsen som väggen får under tiden dt ges av impulsen $2mv_x$ för varje kollision multiplicerat med antalet kollisioner, dvs

$$dp_x = 2mv_x \cdot \frac{1}{2}Av_x dt \frac{N}{V}. \quad (1.7)$$

Från Newtons andra lag har vi $dp_x/dt = m dv_x/dt = ma_x = F_x$ så ekvation (1.7) ger kraften på väggen:

$$F_x = \frac{dp_x}{dt} = \frac{N}{V}mAv_x^2 \quad (1.8)$$

Vi antog hittills att alla molekyler hade en och samma hastighet v_x , men vi vet från diskussionen ovan att vi borde räkna ut medelvärdet av hastigheten. Det makroskopiska trycket på väggen definierar vi som medelkraften per ytenhet:

$$P = \frac{\overline{F_x}}{A} = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2} = \rho_p m \overline{v_x^2}. \quad (1.9)$$

Den här ekvationen kan hjälpa en hel del att förstå vad tryck är, se nedan. Med hjälp av ekvation (1.5) ovan kan vi skriva om (1.9) som en relation mellan de makroskopiska storheterna tryck, volym och inre energi:

$$U = \frac{3}{2} PV. \quad (1.10)$$

Från kinetisk teori har vi härlett en ekvation som relaterar produkten PV och inre energin U . Använder vi nu ideala gaslagen $PV = Nk_B T$ i ekvation (1.10) får vi ett enkelt samband mellan inre energin och temperaturen som gäller för enkla monatomära gaser:

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (1.11)$$

det vill säga att medelvärdet av enskilda molekylers kinetiska energi är helt bestämt av temperaturen:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.12)$$

Under de antaganden vi gjorde ovan kom vi fram till den viktiga slutsatsen att *temperaturen T är ett mått på den genomsnittliga rörelseenergin hos molekylerna*. Det är alltså den fysikaliska tolkningen av temperatur på molekylnivå. Notera också att temperaturen bara anger just medelvärdet, med andra ord kan vi med det här synsättet inte definiera någon temperatur alls för enskilda molekyler. I motsats till energin är temperaturen en statistisk storhet som är riktigt meningsfull bara för en stor mängd partiklar.

Trycket (1.9) är proportionellt mot molekyl-energin, men också proportionellt mot partikeltätheten ρ_p . Så för en viss temperatur kan man få ned trycket mot noll om man bara släpper ut partiklar, dvs. tunnar ut gasen. Till sist blir det "vakuum", dvs. försumbart få partiklar. En lite mer avancerad aspekt av ovanstående uträkning som vi inte kommer att diskutera mer är att alla molekyler faktiskt inte har samma hastighet, så att överförd impuls faktiskt inte alltid är precis medelvärdet. Det betyder att trycket på väggen i princip varierar i tiden när olika snabba molekyler träffar väggen, men de flesta mätningar är alldeles för långsamma för att märka det.

Exempel 1.1 Beräkna hastigheten hos molekyler i syrgas (O_2 , approximera som ideal gas) vid rumstemperatur $T = 293$ K.

Lösning: Vi räknar först ut medel-rörelseenergin per partikel:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \text{ J} = 6,07 \cdot 10^{-21} \text{ J}.$$

Syre har 8 protoner + 8 neutroner = 16 kärnpartiklar per atom (läs av i Tabell 5-2 i *Physics Handbook*: atomnumret är antalet protoner och relativa atommassan är ungefär totala antalet kärnpartiklar). Varje kärnpartikel väger 1 u , där atommassenheten u är $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg. Gasen är O_2 så den har två syreatomer O per molekyl, så molekylmassan är:

$$m = 2 \cdot 16 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 5,31 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

Ett alternativt sätt är att slå upp molmassan M i kursboken, konvertera till kg/mol och dela med N_A , det ger ett något lägre värde. Med ovanstående värde får man i alla fall

$$\overline{v^2} = \frac{2\overline{E_k}}{m} = \frac{2 \cdot 6,07 \cdot 10^{-21}}{5,31 \cdot 10^{-26}} \text{ m}^2/\text{s}^2 = 2,28 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

vilket leder till

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{\mathbf{v}^2}} = 478 \text{ m/s}$$

där vi har använt förkortningen "rms" som står för "root mean square" ("roten ur medelvärdet av kvadraten"). Om man råkar veta att ljudhastigheten i luft vid rumstemperatur är 343 m/s är det inte så överraskande att molekylerna måste röra sig minst så fort.³

Varför måste vi räkna ut v_{rms} , kunde vi inte helt enkelt räkna ut medelvärdet av vektorn $\bar{\mathbf{v}}$ och ta kvadraten av det? Det skulle ha blivit noll, enligt (1.2).

1.3 Specifik värmekapacitet från kinetisk teori

Vad har vi lärt vi oss om inre energi? I kap.4 i kursboken ser man att de specifika värmekapaciteterna i ideal gas ges av:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{du}{dT}, \quad c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \frac{dh}{dT}. \quad (1.13)$$

där $h = u + Pv$. De beror bara på T eftersom $u = u(T)$ för ideal gas, som i kap. 4 är ett resultat av ett av Joules experiment, som gjordes vid lågt tryck. Det är intressant att betrakta kvoten

$$k = \frac{c_P}{c_V} = \frac{\bar{c}_P}{\bar{c}_V} \quad (1.14)$$

(Cengel & Boles kap 4-4. Wikipedia betecknar ofta kvoten med γ istället för k) som kommer att dyka upp i ekvationerna för isentropa processer, t.ex. bilmotorn i kap. 9. Vi såg att $\overline{E_k} = (3/2)k_B T$ tidigare här i kompendiet, så för $U = N\overline{E_k}$ har vi totala värmekapaciteten

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}Nk_B \quad (1.15)$$

och molära specifika värmekapaciteten \bar{c}_V får vi genom att dela med antalet mol n :

$$\bar{c}_V = \frac{\frac{3}{2}Nk_B}{n} = \frac{3}{2}N_A k_B = \frac{3}{2}R_u \quad (1.16)$$

där vi använde $N = nN_A$ och $R_u = N_A k_B$ är molära gaskonstanten i J/(K·mol). För en ideal gas har vi $\bar{c}_P = \bar{c}_V + R_u$ (se Cengel & Boles kap 4-4) så

$$\bar{c}_P = \bar{c}_V + R_u = \frac{5}{2}R_u \approx 20,8 \text{ J/(K·mol)}. \quad (1.17)$$

Vi kan jämföra med fig. 4-24 där $\bar{c}_P \approx 20 \text{ J/(K·mol)}$ för ädelgaser. För värmekapacitetskvoten får vi

$$k = \frac{\frac{5}{2}R_u}{\frac{3}{2}R_u} = \frac{5}{3} \approx 1.667 \quad (1.18)$$

som stämmer bra för enkla monatomära gaser; experimentellt är $k = 1.667$ för helium och argon vid rumstemperatur. För andra gaser än monatomära stämmer det mindre bra, t.ex. O_2 och N_2 i luft, som bägge har $k \approx 1.4$ vid rumstemperatur. I sektion 1.6 nedan kommer vi att tillåta inre struktur hos molekylerna, både att en atom själv har volym, och att atomer i en molekyl kan röra sig relativt varandra inom molekylstrukturen.

³Man kan räkna ut förhållandet mellan de två hastigheterna som $\sqrt{k/3} \approx 0.69$, där $k = c_P/c_V \approx 1,4$ för luft (se gratisboken feynmanlectures.caltech.edu/I_47.html om du är intresserad).

1.4 Ekvipartitionsteoremet

Ett användbart resultat i klassisk statistisk termodynamik är ekvipartitions-teoremet, som relaterar individuella frihetsgraders medelenergi till systemets temperatur. Man kan observera att faktorn 3 i $\overline{E_k} = \frac{3}{2}Nk_B T$ kom från att vi hade tre komponenter v_x, v_y, v_z , dvs. molekylerna kan röra sig i ett tredimensionellt rum. Gör man om uträkningen för en ideal gas som är instängd i ett smalt linjeformat utrymme (en dimension) uppfyller den $\overline{E_k} = \frac{1}{2}k_B T$, medan för en gas i ett väldigt platt område (två dimensioner) gäller $\overline{E_k} = k_B T$. Man kan då nästan gissa sig till följande:

Ekvipartitionsteoremet: Om en frihetsgrad förekommer endast kvadratisk i energin, och endast i en term, så är medelvärdet av den termen $\frac{1}{2}k_B T$.

Vi bevisar det i kompendium 2. Med en "frihetsgrad" menas t.ex. x -koordinaten eller y -komponenten av rörelsemängden för en partikel. För en partikel som påverkas av en fjäderliknande kraft med fjäderkonstanten κ (t.ex. atomer i gitter i fasta ämnen, vi använder grekiska "kappa" κ för att inte förväxla med kvoten k ovan) bidrar frihetsgraden x med termen $\frac{1}{2}\kappa x^2$ till den totala energin, vilken även den är kvadratisk, och ekvipartitionsteoremet säger då att medelvärdet av fjäderenergin är

$$\overline{\frac{1}{2}\kappa x^2} = \frac{1}{2}k_B T.$$

Begreppet frihetsgrad är alltså mer allmänt än bara läge och rörelsemängd, och kan förutom fjäderkrafter t.ex. också vara en rotationsvinkel θ för en stel kropp.

1.5 Fasta ämnens värmekapacitet

Vi diskuterar fasta ämnen rätt lite på den här kursen, men nu kan vi göra en enkel uträkning. Om vi beskriver krafterna på atomer från gittret de sitter i som "fjäderkrafter" med potentiell energi $\frac{1}{2}\kappa x^2$, så har vi tre rörelseenergitermer och tre potentiell-energi-termer för x, y och z . Enligt ekvipartitions-teoremet bidrar varje $\frac{1}{2}k_B T$, så totala energin per partikel för ett fast ämne blir

$$\overline{E} = 6 \cdot \frac{1}{2}k_B T = 3k_B T \quad (1.19)$$

så får vi med $U = N\overline{E}$ en konstant värmekapacitet som blir

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B = 3nN_A k_B = 3nR_u \quad (1.20)$$

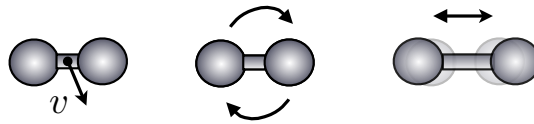
där n är antalet mol, så den molära värmekapaciteten $\bar{c}_V = C_V/n = 3R_u = 3 \cdot 8,3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 25 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, vilket är en bra approximation för många fasta ämnen. Att det är så är en empirisk observation från 1819 som kallas *Dulong-Petit-lagen*. Den avviker från experimentdata för låga temperaturer. Vi diskuterar en lite bättre modell (Einsteinmodellen) för fasta ämnen i kompendium 2, men nu går vi tillbaka till fluider (gaser och vätskor).

1.6 Ytterligare frihetsgrader

En partikel med försumbar storlek (punktformig) får approximativt noll energi från att rotera eller vibrera kring sitt masscentrum. Det är intressant att studera hur bra den approximationen egentligen är, och det kommer att ge oss insikt i att värmekapacitet kan bero på temperaturen $c(T)$. Hittills har vi fokuserat på monatomära gaser, som t.ex. argon, då värmekapaciteten verkligen är konstant. Men många gaser av intresse har två atomer (diatomära, som H_2, N_2, O_2) eller mer komplexa molekyler. Då har värmekapaciteten tre termer:

$$C = C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}} \quad (1.21)$$

Hittills har vi fokuserat på C_{trans} . Det visar sig att *vibrationella* frihetsgrader hos diatomära molekyler (oscillationer utefter molekylaxeln) inte kan beskrivas bra med klassisk fysik vid vanliga temperaturer, de kräver kvantfysik, men de ger också försumbara bidrag vid rumstemperatur. *Rotationella*



FIGUR 4: "Frihetsgrader" för diatomär molekyll: translation, rotation, vibration

frihetsgrader kan man däremot approximera ganska väl med klassisk fysik, i synnerhet rotation i planet utmed molekyllaxeln. Det är två termer som förekommer kvadratisk i energin,

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}m_1v_{\theta 1}^2 + \frac{1}{2}m_2v_{\theta 2}^2 . \quad (1.22)$$

Så från ekvipartitionsteoremet får vi

$$\overline{E_{\text{rot}}} = 2 \cdot \frac{1}{2}k_B T = k_B T \quad (1.23)$$

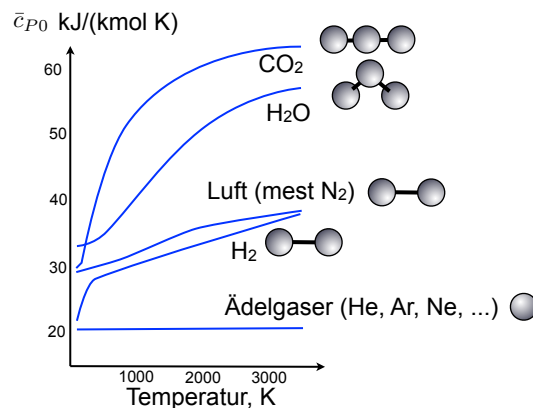
och med $U = N(E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}})$ blir det

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B = \frac{5}{2}Nk_B \quad (1.24)$$

så på samma sätt som för monatomära gaser får vi kvoten

$$k = \frac{\bar{c}_P}{\bar{c}_V} = \frac{\frac{5}{2}R_u + R_u}{\frac{5}{2}R_u} = \frac{\frac{7}{2}R_u}{\frac{5}{2}R_u} = \frac{7}{5} = 1,4 \quad (1.25)$$

vilket är en bra approximation t.ex. för luft. (Kolla att du kan hitta det i tabellerna i boken!)



FIGUR 5: Värmekapacitetens temperaturberoende och intern struktur. Fig. 4-24 i C & B.

Man kan gå vidare och studera molekyllkollisioner i detalj, antar man t.ex. att endast två partiklar är inblandade i varje enskild kollision leder oss detta till den s.k. *Boltzmann-ekvationen* som ligger till grund för mer avancerad kinetisk teori. Men inte heller en sådan modell kan beskriva alla typer av system som vi skulle kunna vara intresserade av. Det är t.ex. svårt att beskriva andra faser, som vätskor och fasta ämnen, än mindre övergångar mellan olika faser. Kombinationer av kinetisk teori och de andra metoderna vi diskuterar nedan (ensembler, tillståndssummor) behövs om man vill förstå så många aspekter av termodynamik som möjligt.

Problem

- 1.1 Kolla att du kan konvertera mellan de tre versionerna $PV = nR_u T$, $Pv = RT$ och $PV = Nk_B T$ av allmänna gaslagen. Räkna ut volymen av en mol ideal gas vid rumstemperatur.

- 1.2 Räkna ut medelhastigheten hos syrgasmolekyler vid rumstemperatur genom att använda molmassan M .
- 1.3 Räkna ut inre energin U hos en mol argongas vid atmosfärstryck. Gör dimensionanalys.
- 1.4 Försök hitta värden för \bar{c}_P för ädelgaserna med så många decimaler som möjligt (t.ex. på Wikipedia). Vad är procentuella felet i ekvation (1.17) ovan? (Ta med fler decimaler på gaskonstanten R_u än i exemplet.)
- 1.5 Betrakta en diatomär molekyl som en *hantel*. I mekanik är en "hantel" två punktmassor m_1 och m_2 som sitter ihop med en rigid stång som själv har försumbar massa. Rörelseenergin är $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2$ där hastigheterna är i θ -led.
- a) Visa att $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega^2$ där ω är vinkelhastigheten och $I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2$ är tröghetsmomentet, och r_1 och r_2 är avstånden från punktmassorna till masscentrum.
- b) Om beloppet av rörelsemängdsmomentet är $L = m_1r_1v_1 + m_2r_2v_2$, visa att $E_{\text{rot}} = L^2/(2I)$.
- c) Visa att molekyllens tröghetsmoment ges av $I = \mu r^2$ där $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ är *reducerade massan* och $r = r_1 + r_2$ är bindningslängden ("stångens" längd). Ledning: masscentrum är
- $$\mathbf{x} = \frac{m_1\mathbf{x}_1 + m_2\mathbf{x}_2}{m_1 + m_2}.$$
- Sätt origo i masscentrum, dvs. $\mathbf{x} = 0$.
- d) I kvantfysik gäller att L bara kan anta stegvisa värden, där det lägsta är $L_{\text{min}}^2 = 2\hbar^2$ med Plancks konstant $\hbar = h/(2\pi)$. Räkna ut $T_{\text{rot}} = E_{\text{rot}}/k_B$ för minimivärdet L_{min} för väteklorid HCl. Slå upp r , m_1 och m_2 .
- 1.6 Utifrån ekvipartitionsteoremet, skissa \bar{c}_P när temperaturen börjar bli tillräckligt hög för att rotationella frihetsgrader skall kunna bidra. Jämför fig. 5 för argon och för luft.

2 Från ideal till reell gas

Kapitel 12 handlar om hur man går bortom ideal-gas-approximationen och kommer närmare reell (riktig) gas. Kapitlet är skrivet helt ur ett makroskopiskt perspektiv, det använder sig inte av partikelmodeller. I sektion 4.4 nedan kommer vi att koppla ihop det som står i det här avsnittet med partikelmodellerna i förra avsnittet.

2.1 Nästan ideal gas: van der Waals gaslag

Vi kommer att arbeta med van der Waals gaslag

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.1)$$

där a och b är experimentellt bestämda konstanter som diskuteras i boken, se t.ex. kap 3-8.⁴ För $a = 0$ och $b = 0$ reduceras van der Waals gaslag till allmänna gaslagen. Den är i ofta "bättre" än allmänna gaslagen, se fig. 6 nedan och exempel 3-13 i boken. Vi kan konvertera till total volym V genom att multiplicera med massan m , där $V = mv$:

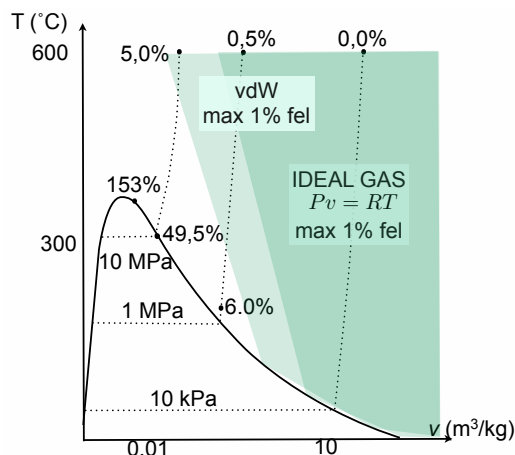
$$\left(P + \frac{m^2a}{V^2}\right)(V - mb) = m\frac{R_u}{M}T = nR_uT = \frac{N}{N_A}N_Ak_BT = Nk_BT \quad (2.2)$$

eftersom antal mol är $n = m/M$. Vi kan skriva om konstanterna "per partikel" istället för per kg: $a = (N_A^2/M^2)a_p$ och $b = (N_A/M)b_p$, där M är molmassan, då får vi $mb = nM \cdot (N_A/M)b_p = Nb_p$ där N är totala antalet partiklar, och liknande för a . Så "per-partikel-versionen" av (2.1) är

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2}a_p\right)(V - Nb_p) = Nk_BT. \quad (2.3)$$

⁴Det kan vara värt att notera att a och b här inte har något att göra med a och b i bokens Tabell A-2.

Om partikeldensiteten är låg kan man göra en Taylorutveckling av ekvation (2.3) i *partikeldensiteten*



FIGUR 6: van der Waals gaslag är en bra approximation i ideal-gas-regionen och den ljusgröna (svagt skuggade) regionen markerad "vdW". Det är låg densitet $\rho = 1/v$ (kg/m^3).

$\rho_p = N/V$. Vi vill alltså linjärisera (2.3). Taylors formel för $f(x)$ ger att

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \dots \quad (2.4)$$

t.ex. $e^x = 1 + x + \dots$. Om x är nära noll är alltså $e^x \approx 1$. Om t.ex. $x = 0,01$ så har approximationen $e^x \approx 1$ ungefär 1% noggrannhet, eftersom vi försummar termen x i uttrycket $e^x = 1 + x + \dots$. Det är en uppgift nedan att visa att man genom Taylorutveckling i densiteten får en approximation till van der Waals gaslag:

$$PV \approx Nk_B T \left(1 + \underbrace{\rho_p \left(b_p - \frac{a_p}{k_B T} \right)}_{\text{korrektionsterm}} \right) \quad (2.5)$$

Det blir uppenbart att (2.5) reducerar till allmänna gaslagen $PV = Nk_B T$ då densiteten $\rho_p \rightarrow 0$. Från (2.5) kan man alltså uppskatta allmänna gaslagens noggrannhet i procent vid viss densitet och temperatur genom att räkna ut "korrektionstermen". Vi ser att korrektionen kommer att vara stor vid låg temperatur och hög densitet, som vi väntar oss från diagrammet i fig. 3-47 i boken. En annan användbar form är att lösa ut volymen V :

$$V = \frac{Nk_B T}{P} + \frac{N^2 k_B T}{PV} \left(b_p - \frac{a_p}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

$$\approx \frac{Nk_B T}{P} + N \left(b_p - \frac{a_p}{k_B T} \right) \quad (2.7)$$

där vi har använt $Nk_B T/(PV) \approx 1$ i korrektionstermen. Det kan verka vara fusk eftersom det ju var van der Waals gaslag (vdW) vi jobbade med, men i korrektionstermen kan man göra så, dvs. om man Taylorutvecklar $\rho_p \cdot Nk_B T/(PV)$ i ρ_p så blir skillnaden mellan $\rho_p \cdot Nk_B T/(PV)$ och $\rho_p \cdot 1$ av ordning ρ_p^2 som vi redan har antagit är litet. Sådan iterativ Taylorutveckling kallas "störningsräkning". Varför är (2.7) enklare att använda än van der Waals gaslag (vdW) direkt? Om du försöker lösa ut volymen från vdW direkt ser du varför: det ger en tredjegrads ekvation för V , men här har vi V explicit.

2.2 Entalpiändring och vdW

Vi kan härleda generaliserade ekvationer för t.ex. entalpiändring från Maxwells relationer. Enligt (12-36) i boken har vi

$$\Delta \bar{h} = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_P dT}_{\Delta \bar{h}_{\text{ideal}}} + \underbrace{\frac{1}{n} \int_{P_1}^{P_2} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP}_{\Delta \bar{h}_{\text{extra}}} \quad (2.8)$$

och $\Delta \bar{h}_{\text{extra}} = 0$ för ideal gas eftersom $V = Nk_B T/P$ så $(\partial V/\partial T)_P = Nk_B/P = V/T$. Den första termen $\Delta \bar{h}_{\text{ideal}}$ diskuteras i boken Exempel 4-7: man kan approximera den på ett effektivt sätt genom att ta medelvärdet $c_{P,\text{av}}$. Men funktionen $c_P(T)$ är given för ganska stora temperaturintervall i tabell A-2 så man kan också räkna ut $\Delta \bar{h}_{\text{ideal}}$ direkt som i följande exempel.

Exempel 2.1 (Tenta 2012-10-22) Ammoniak vid 10°C värms till 110°C . Vad är ändringen i entalpi om man betraktar det som en ideal gas?

Enligt tabell A-2 varierar värmekapaciteten med temperaturen som ett tredjegradspolynom i T med givna konstanta koefficienter:

$$\bar{c}_P(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.9)$$

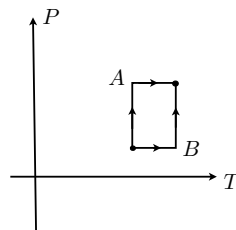
med

$$a = 27.568, \quad b = 2.563 \cdot 10^{-2}, \quad c = 0.99072 \cdot 10^{-5}, \quad d = -6.6909 \cdot 10^{-9} \quad (\text{för NH}_3) \quad (2.10)$$

(a, b i tabell A-2 har inget att göra med van der Waals-konstanterna a, b !) Till exempel är $\bar{c}_P = 35.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ vid $T_1 = 283 \text{ K}$, $\bar{c}_P = 38.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ vid $T_2 = 383 \text{ K}$, så det varierar ganska långsamt, men ändå runt 8% som inte är riktigt försumbart. Integrerar vi hela polynomet får vi

$$\Delta \bar{h}_{\text{ideal}} = \int_{T_1}^{T_2} c_P(T) dT = [aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \frac{1}{4}dT^4]_{183}^{283} = 3696 \text{ J/mol} . \quad (2.11)$$

I uträkningen av $\Delta \bar{h}_{\text{ideal}}$ ovan oroade vi oss inte för att c_P skulle bero på P utan vi behandlade det som en envariabel-integral över T . Låt oss gå vidare till den andra termen i (2.8), den "icke-ideala" biten $\Delta \bar{h}_{\text{extra}}$. Den ser ut som om den skulle kunna bero både på P och T , och i flervariabelanalys måste vi bestämma integrationsväg. (Observera att det inte är en dubbelintegral, utan två banintegraler.) Den goda nyheten är att eftersom h (liksom u) är en tillståndsfunktion är resultatet vägoberoende! Vi kan integrera först utefter en isobar, sedan utefter en isoterm, dvs väg B i följande PT-diagram:



Om första tillståndet är i ett område av lågt tryck motiverar det att vi försummade tryckberoendet hos c_P ovan. (Systematiskt kloka val av integrationsvägar diskuteras i mer detalj i kap. 12-6, men det är överkurs.) Då återstår bara integralen över P vid konstant T i (2.8).

Approximativa formen av vdW har vi ovan. Vi deriverar:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{Nk_B}{P} + \frac{Na}{k_B T^2} \quad (2.12)$$

så termen med b föll bort, och det extra bidraget till entalpiändringen vid tryckändring utefter en isotherm blir

$$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V - \frac{Nk_B T}{P} - \frac{N a_p}{k_B T} \quad (2.13)$$

$$= \frac{Nk_B T}{P} + N \left(b_p - \frac{a_p}{k_B T} \right) - \frac{Nk_B T}{P} - \frac{N a_p}{k_B T} \quad (2.14)$$

$$= N b_p - \frac{2N a_p}{k_B T} \quad (2.15)$$

Det är viktigt att man inte kan använda allmänna gaslagen i första steget, då skulle man bara få sista termen i ekvation (2.13). Temperaturen här är alltså sluttemperaturen T_2 . (Jämför integrationsvägen i figuren.)

Exempel 2.2 (Tenta 2012-10-22). Ammoniak vid 10°C och $2,9$ bar går in i en kompressor och kommer ut med 110°C och 20 bar. Räkna ut icke-ideala bidraget till entalpin från vdW med $\bar{a} = 0,422 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa}/\text{mol}^2$, $\bar{b} = 37,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ (se Physics Handbook eller Wikipedia, "van der Waals constants").

För ammoniak får vi per mol:

$$\Delta \bar{h}_{\text{extra}} = \frac{1}{n} \int_{P_1}^{P_2} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP = \left(N_A b_p - \frac{2N_A a_p}{k_B T} \right) \Delta P \quad (2.16)$$

$$= \left(\bar{b} - \frac{2\bar{a}}{R_u T} \right) \Delta P \quad (2.17)$$

eftersom $R_u = N_A k$. Med värden ovan ger det

$$\Delta \bar{h}_{\text{extra}} \approx -390 \text{ J/mol} \quad (2.18)$$

vilket är drygt en 10% korrektion till $\Delta \bar{h}_{\text{ideal}} = 3696 \text{ J/mol}$. I många tillämpningar blir det mindre. Här är det stort tryckintervall man vill komprimera över så integrationsvägen ΔP blir ganska lång. (Notera: att bara plugga in sista uttrycket (2.17) ger noll poäng på tentan, se till att du kan visa (2.13) till (2.15).)

Uppgifter

- 2.1 Testa att du kan räkna ut felprocenten i figur 1 för vattenånga, för punkterna där det står 49,5%, 153%. Är det svårt att läsa av, jämför med motsvarande figur 3-46 (upplaga 9) i boken där $|v_{\text{rätt}} - v_{\text{fel}}|/v_{\text{rätt}}$. (Man kan även definiera felprocent som $|v_{\text{rätt}} - v_{\text{fel}}|/v_{\text{fel}}$. Testa att de ger ungefär samma för små fel, och bara då är själva siffran viktig, 100% eller 120% fel är "grovt fel".)
- 2.2 Räkna igenom Exempel 3-13, deluppgift a och b i boken, för kväve. Jämför med ekvation (2.5).
- 2.3 Gör om uträkningen i exempel 2.1 för vattenånga. Kan du ta samma temperaturintervall eller vore det mer meningsfullt att ta 100-200 grader C?
- 2.4 (Tenta 2014-10-28) a) Räkna ut c_P för vattenånga från tabell vid 4 MPa och 400°C . Hur många procent skiljer från $c_P = 2,066 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ som gäller vid lågt tryck vid samma temperatur? b) Använd van der Waals gaslag och ekvationen för $c_P - c_{P0}$ för reell gas för att räkna ut den procentuella skillnaden från $c_P = 2,066 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ teoretiskt, om du får anta $a = 1700 \text{ N m}^4/\text{kg}^2$ samt $b \approx 0$. Du kan behöva använda att $(1+x)^{1/2} \approx 1+x/2$ för små x .
- 2.5* Bevisa (2.5) från (2.3) i fallet då $a_p = 0$ genom att bryta ut V och taylorutveckla i partikeldensiteten $\rho_p = N/V$.

2.6 Visa att ekvation (2.7) per kg är ($V = mv$, $R = R_u/M$ där M är molmassan):

$$v = \frac{RT}{P} + \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

och använd det för att skissa kurvan i Tv -planet då felet är 1%.

2.7 Multiplicera ekvationen i uppgift 2.6 med något så du får en ekvation på formen " $Z = 1 +$ någonting", där kompressibilitetsfaktorn $Z = Pv/(RT)$. Jämför med figur i kap.3 i boken.

3 Entropi

3.1 Definitioner

Det som kallas ett *tillstånd* i boken kommer vi nu att mer precist kalla ett *makrotillstånd*. Med det menar vi värden på en eller flera termodynamiska egenskaper, t.ex. specificerar vi U , V , och N för ett isolerat system, eller T , V , N för ett slutet system i termisk jämvikt med ett annat system. (Sade inte tillståndspostulatet att vi bara behöver ange två egenskaper? I boken använder författarna oftast *specifika* och inte *totala* storheter, då räcker det med två egenskaper, t.ex. bara u och v . Vi räknar med *totala* storheter här, då måste vi också ha med antalet partiklar N .)

Med ett *mikrotillstånd* menar vi värden på alla mikroskopiska storheter som specificerar systemets tillstånd tillräckligt noggrant. För en gas av "klassiska" partiklar (dvs. om man kan approximera bort effekter från kvantfysik) måste vi ange varje partikels läge och rörelsemängd. Ett mycket användbart ord är nu en *ensemble*, som i "teaterensemble". Med en ensemble menar vi *mängden av alla mikrotillstånd som är möjliga givet ett visst makrotillstånd*.

Det finns ett antal standardensembler i statistisk fysik, svarande mot olika makroskopiska situationer. Den vanligaste är den *kanoniska* ensemblen (fixt T , V , N , se avsnitt 4.1), från grekiskans *kànon* ("rättesnöre", "regel"). En annan vanlig är den *mikrokanoniska* ensemblen (fix E , V , N , se avsnitt 3.5). En tredje är den *stora kanoniska* ensemblen (fix T , V , och fix "kemisk potential" som betecknas μ), som vi går igenom i kompendium 2.

3.2 Den termodynamiska gränsen

Vi kan bestämma makroskopiska egenskaper genom att ta medelvärdet av storheter över alla mikrotillstånd som är förenliga med makrotillståndet. Det handlar alltså om att räkna tillstånd i mikrovärlden givet ett visst "tvång" från makrovärlden. Jämför med "tvång" i mekanik, för ett system av vikter som hänger på rep över några trissor är tvånget t.ex. att replängden är konstant, och så får vikterna rätta sig efter det, medan här kan det vara att energin är konstant, och så får systemet fördela energin mellan partiklarna utifrån det.

Vi kan förvänta oss att få den klassiska termodynamiken från statistisk termodynamik om vi betraktar system med många partiklar, alltså stort N , medan V också är stort (med mikroskopiska mått mätt) så att *partikeldensiteten* N/V kan betraktas som konstant. Det kallas den *termodynamiska gränsen*. Eftersom vi erfarenhetsmässigt sällan märker någon statistisk fluktuation i tryck och temperatur måste sannolikhetsfördelningarna för P och T tydligen ha liten *relativ bredd* som man säger i statistik (och definieras i detalj i kompendium 2), som när man har många tärningar eller många slantar att singla så är det väldigt osannolikt att hamna långt ifrån medelvärdet. Exempel: om alla molekyler i en gas i ett kärl råkar vara på väg *bort* från kärlets högra vägg vid en viss tidpunkt skulle absoluta trycket mot den väggen tillfälligt verka vara noll (vakuum). Men det är som att singla slant och få klave för varenda en av molekyler; i praktiken kommer bara runt hälften att vara på väg bort.

3.3 Ledtrådar vad entropi är

Först enhetsanalys. Specifik entropi s mäts i J/(kg·K), så total entropi S mäts i joule per kelvingrad, J/K. Boltzmanns konstant k_B är också given i J/K. Så om man delar entropin S med Boltzmanns

konstant k_B så får man tydligen något — dimensionlöst? En typisk "dimensionslös enhet" är *stycken*, som om man säger "3 stycken äpplen". Så entropin *räknar* någon egenskap hos gasen. Det mest uppenbara man kan räkna i en gas är hur många partiklar som är i gasen, men det visar sig att det skulle ge alldeles för lite entropi.

Nästa ledtråd vad entropi är kommer från Cengel & Boles ekvation (7-33), entropiändringen hos ideal gas som en funktion av temperatur och volym:

$$s_2 - s_1 = c_V(\ln T_2 - \ln T_1) + R(\ln V_2 - \ln V_1) \quad (3.1)$$

från vilket det är lockande att skriva en tillståndsfunktion för entropi:

$$s \stackrel{?}{=} c_V \ln T + R \ln V \quad (3.2)$$

och per mol blir det för en monatomär gas med $\bar{c}_V = \frac{3}{2}R_u = \frac{3}{2}N_A k_B$ (ekvation (1.16)):

$$\bar{s} = \bar{c}_V \ln T + R_u \ln V = \frac{3}{2}N_A k_B \ln T + N_A k_B \ln V. \quad (3.3)$$

Per partikel har vi entropin

$$s_p = \frac{\bar{s}}{N_A} = \frac{3}{2}k_B \ln T + k_B \ln V = k_B \ln(T^{3/2} \cdot V). \quad (3.4)$$

Det som står i parentes visar sig vara proportionellt mot *antalet mikrotillstånd* hos systemet. För att förstå kopplingen mellan antalet tillstånd och entropi behöver vi repetera lite sannolikhetslära från gymnasie matematik⁵, med lite extra terminologi. Mer detaljer kommer på kursen "Stokastiska metoder" för er som går den.

3.4 Sannolikhetsfördelningar

I sannolikhetslära betraktar man en process med olika möjliga utfall, exempelvis processen *kasta en tärning* med de möjliga utfallen $\square, \square, \square, \square, \square$ och \square , eller processen *singla slant* med möjliga utfall "krona" och "klave". Ett utförande av processen kallas ett *försök*.

Exempel 3.1 Betrakta processen "kast med två tärningar". Finn sannolikheten $p(n)$ för att få summan n .

Det finns $6^2 = 36$ möjliga kombinationer av utfallen av två sexsidiga tärningar. För utfallet (\square, \square) finns det bara en kombination med summan $n = 2$, och den har sannolikhet $p(2) = \frac{1}{36}$. Om tärningarna visar olika, som (\square, \square) , har vi även (\square, \square) som ger samma summa, så vi får totalt $p(3) = \frac{1}{36} + \frac{1}{36} = \frac{2}{36}$. (Det är lika med $\frac{1}{18}$, men det visar sig vara enklare att ha kvar ett oförkortat bråk $\frac{2}{36}$.)

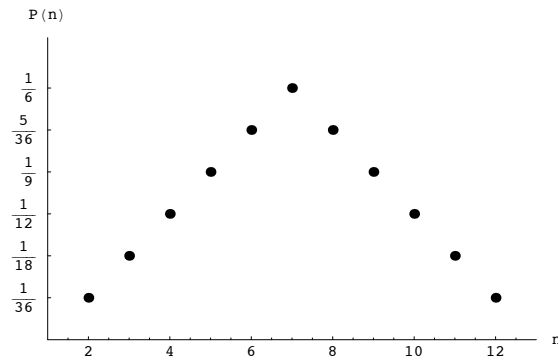
Sedan är det bara att gå igenom alla möjliga summor med två tärningar, dvs. från 2 upp till 12. För $n = 4$ har vi två möjliga utfall, nämligen $(\square, \square) = (\square, \square)$, samt (\square, \square) , så då blir resultatet $p(4) = \frac{2}{36} + \frac{1}{36} = \frac{3}{36}$. Och så vidare. Sannolikhetsfördelningen blir:

	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$	$n = 11$	$n = 12$
$p(n)$	$1/36$	$2/36$	$3/36$	$4/36$	$5/36$	$6/36$	$5/36$	$4/36$	$3/36$	$2/36$	$1/36$

Om vi ritar upp $p(n)$ som funktion av n får vi figur 7.

Om vi kan skilja de två tärningarna åt (t.ex. en är gul och en är blå), och vi inte bara håller reda på summan utan på vad varje tärning visar, så t.ex. $(\square, \square) \neq (\square, \square)$, så är sannolikheten $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$ för vart och ett av de 36 distinkta utfallen. Fördelningen skulle vara ett horisontellt streck vid $\frac{1}{36}$. Som med mycket annat beror det på hur man formulerar frågan vad svaret är.

⁵Några studenter brukar vara övertygade att de aldrig haft sannolikhetslära på gymnasiet. Det ingår f.n. i Matematik 1c, 2b och 2c, som alla är behörighetsgivande för den här kursen. (Det är mer sannolikhetslära i Matematik 5, men den är mer avancerad än det vi behöver här.) Däremot kan du ju ha glömt bort det! Vi repeterar de nödvändiga koncepten här.



FIGUR 7: Sannolikhetsfördelningen $p(n)$ för summan n av två tärningar.

Om vi har N_{tot} möjliga utfall X_i (i exemplet ovan är t.ex. $N_{\text{tot}} = 11$, $X_1 = 2$, $X_2 = 3$, ...) får vi medelvärdet \bar{X} så här:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^{N_{\text{tot}}} X_i p(i) = X_1 p(1) + X_2 p(2) + \dots + X_{N_{\text{tot}}} p(N_{\text{tot}}) \quad (3.5)$$

givet sannolikhetsfördelningen $p(i)$. Om $p(i) = 1/N_{\text{tot}}$, dvs. alla utfall lika sannolika, får man en form av medelvärde som du kanske är mer van vid:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N_{\text{tot}}} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_{N_{\text{tot}}}}{N_{\text{tot}}} \quad (\text{bara om } p(i) \text{ samma för alla utfall } i)$$

I exemplet med två tärningar ovan så är alla utfall för summan *inte* lika sannolika. Då kan man inte använda den här ekvationen utan man måste använda ekvation (3.5) ovan.

Om en lärare räknar ut medelvärdet på ett tentaresultat gör man det *efter* tentan. Då är medelvärdet ett *experimentellt* (statistiskt) medelvärde. Det vi diskuterar här är ett *teoretiskt* (sannolikhetsmässigt) medelvärde, där vi istället säger något om hur vi *förväntar* oss utfallet kommer att bli om man gör tillräckligt många försök. (Man kallar därför ibland (3.5) "väntevärde" istället. Vi kommer inte att skilja på medelvärde och väntevärde här.)

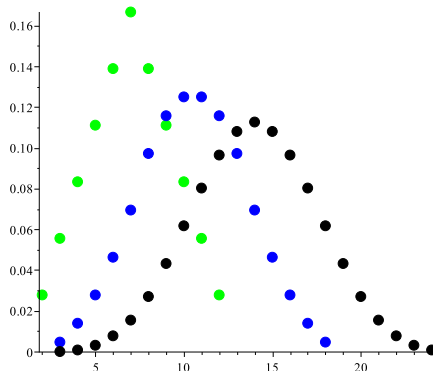
Exempel 3.2 Låt $p(n)$ vara fördelningen från exempel 3.1. Medelvärdet av summan n blir

$$\bar{n} = \sum_{n=2}^{12} n p(n) = (2 + 12) \frac{1}{36} + (3 + 11) \frac{2}{36} + (4 + 10) \frac{3}{36} + (5 + 9) \frac{4}{36} + (6 + 8) \frac{5}{36} + 7 \frac{6}{36} = 7,$$

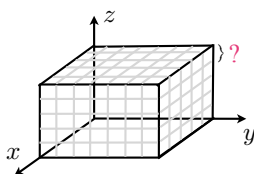
dvs medelvärdet av n är 7, något vi hade kunnat gissa oss till eftersom grafen ovan är centrerad och symmetrisk kring 7. Notera att om grafen inte hade varit symmetrisk, så hade inte heller medelvärdet behövt vara i mitten.

Det här teoretiska medelvärdet är exakt 7. Om man kastar tärningsparet många gånger får man aldrig exakt 7 i experimentellt medelvärde, utan t.ex. 6,7 eller 7,3. Det experimentellt uppmätta medelvärdet närmar sig 7 ju fler försök man gör.

Vad har nu sannolikhetslära att göra med ideal gas? Volymen V av ett kärl anger på något sätt antalet möjliga "kombinationer av lägen" i x , y och z -led, givet någon given cell-indelning (se fig. 9). På samma sätt anger $v \cdot v \cdot v = v^3$ hur många "kombinationer av hastigheter" som finns i tre dimensioner, om vi inför något minsta hastighetsintervall. Men i exempel 1.1 såg vi att $v^2 \propto T$ i en ideal gas, så $v^3 \propto T^{3/2}$ anger hur många kombinationer av hastigheter som finns vid viss temperatur. Så produkten $T^{3/2} V$ anger antalet mikrotillstånd hos en partikel med hastighetsvektor \mathbf{v} och lägesvektor \mathbf{x} . Entropin för ideal gas är tydligen Boltzmanns konstant gånger logaritmen av antalet tillstånd.



FIGUR 8: Sannolikhetsfördelningen för summan för två, tre och fyra tärningar. (Hur ser kurvan ut för en tärning?). Kan du se att bredden ökar och relativa bredden minskar?



FIGUR 9: Antalet möjliga lägen för en partikel ett kärl med volym V är proportionellt mot V . Proportionalitetskonstanten är obestämd i klassisk fysik eftersom volymen hos en cell är fritt valbar, men man kan åtminstone räkna ut hur antalet lägen *ändras* med V .

3.5 Mikrokanonisk ensemble (E, V, N konstant)

Den *mikrokanoniska ensemblen* är mängden av alla mikrotillstånd som systemet kan hamna i givet ett konstant värde för E (inre/totala energin), för V och för N . Att den totala energin är given och konstant motsvarar vad vi makroskopiskt har kallat ett isolerat system. (I det här sammanhanget brukar man använda E för totala energin hos partiklarna, men i ett isolerat system är det samma sak som den inre energin U .)

Vi gör nu det viktiga antagandet att alla mikrotillstånd i den mikrokanoniska ensemblen är lika sannolika.⁶ Inför beteckningen Ω för antalet mikrotillstånd i ensemblen. (Tänk efter så du inte blandar ihop N , som är antalet partiklar, med Ω , som räknar hur många tillstånd partiklarna kan vara i, ofta är $\Omega \gg N$.) Vårt antagande att alla tillstånd är lika sannolika betyder att sannolikheten p_i att vara i just mikrotillstånd i är

$$p_i = \frac{1}{\text{antal mikrotillstånd i ensemblen}} = \frac{1}{\Omega}. \quad (3.6)$$

Entropi i den mikrokanoniska ensemblen

Från ledtråden i sektion 3.3 ovan kan man för diskreta tillstånd gissa att man får entropin från antalet mikrotillstånd ett system kan vara i för ett och samma makrotillstånd.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (3.7)$$

som alltså inte bara skall gälla för ideal gas utan i allmänhet. Från vår diskussion av tärningskast vet vi att om vi specificerar tärningssumman (motsvarar makrotillståndet, t.ex. totala inre energin U) så kan det finnas olika tärningsutfall som ger just den summan (motsvarar Ω , som alltså är olika för

⁶Motiveringen för antagandet är för avancerat för den här kursen. Om du är intresserad så kommer det från något som kallas den *ergodiska hypotesen*, som säger att om själva mätningen görs under tillräckligt lång tid — någon sekund kan räcka — så hinner det mikroskopiska systemet utforska alla möjliga mikrotillstånd och spenderar i genomsnitt lika lång tid i varje tillstånd. Vi behandlar inte tidsutveckling i detalj på den här kursen.

olika givna värden på U). Om alla mikrotillstånd är lika sannolika och det är Ω stycken av totalt Ω_{tot} som ger ett visst makrotillstånd, så är sannolikheten för det makrotillståndet $p = \Omega/\Omega_{\text{tot}}$. Så man kan också skriva

$$S = k_B \ln p \quad (\text{plus konstant}) . \quad (3.8)$$

Att S är proportionellt mot $\ln p$ postulerades först av Boltzmann 1877 och det står på hans gravsten i Wien (fast med W för *Wahrscheinlichkeit* istället för p för *probability*), men proportionalitetsfaktorn k_B som bär hans namn infördes senare, av Max Planck år 1900.

Entropin är alltså relaterad till antalet möjliga mikrotillstånd hos ett system, t.ex. på hur många sätt totala energin kan fördelas på systemets partiklar. Ibland hör man en beskrivning av entropi som "oordning". Det ligger något i det, men entropi är inte relaterat till *makroskopisk* oordning, så det kan leda tankarna åt fel håll. Ett glas krossad is ser mer "oordnat" ut än ett glas rent vatten, men vattnet har högre entropi för det finns fler mikrotillstånd som vattenmolekylerna kan vara i. En bättre beskrivning är att entropi är "okunskap om mikrotillstånd givet ett makrotillstånd". Finns bara ett mikrotillstånd för det makrotillståndet är entropin noll ($\ln 1 = 0$), för då har vi total kunskap om mikrotillståndet. Det är som när vi specificerar att summan av två tärningar är 2, då vet vi att bägge tärningarna visade ett (noll entropi). Medan om vi specificerar att summan är 7 finns det flera olika kombinationer (mikrotillstånd) som kan ha givit den summan: 2+5, 1+6, osv. Det makrotillstånd som har flest kombinationer har högst sannolikhet att inträffa. Vi skall titta på några exempel som förhoppningsvis gör det något mer konkret.

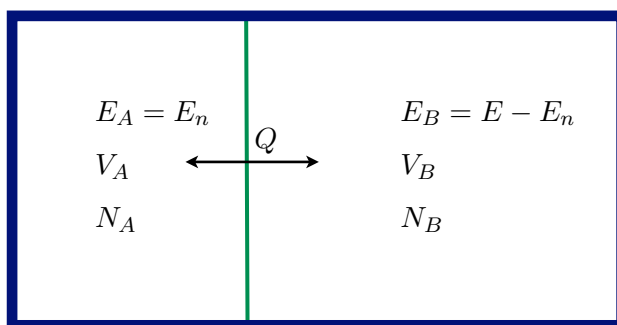
En egenskap hos entropin i klassisk termodynamik är att den är extensiv. Vi kan visa att den statistiska definitionen av S också är extensiv. För att undersöka detta betraktar vi ett isolerat system som består av två isolerade delsystem, A och B , i tillstånden E_A, V_A, N_A , resp. E_B, V_B, N_B . För hela systemet har vi då:

$$\Omega = \Omega(E_A, V_A, N_A) \cdot \Omega(E_B, V_B, N_B) = \Omega_A \Omega_B,$$

och entropin för hela systemet uppfyller därför

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_A \Omega_B = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B.$$

Tillåter man värmeledning (se fig. 10) kan man bara visa att entropin är extensiv i den termodynamiska gränsen (se bredvidläsningen Gould & Tobochnik om du vill se ett bevis av det påståendet).



FIGUR 10: Två delsystem som utbyter värme (energi). E_n kan fluktuera (ändras i tiden).

Exempel 3.3 Vi går tillbaka till en typisk uppgift i entropikapitlet (Kap.7) i kursboken, t.ex. ex 7-5, ånga som expanderar i turbin. Där är entropin i ursprungstillståndet ungefär $s = 7 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. Om det är 50 kg ånga, räkna ut ungefär hur många tillstånd gaspartiklarna har.

Lösning: Det var givet specifik entropi s , så för total entropi får vi

$$S = ms = (50 \text{ kg}) \cdot 7 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) = 350 \text{ kJ}/\text{K} = 3,5 \cdot 10^5 \text{ J}/\text{K} . \quad (3.9)$$

Boltzmanns formel för totala entropin är $S = k_B \ln \Omega$. Man kan skriva om det som $e^{S/k_B} = \Omega$. (Jämför relativt tryck P_r i ekvation (7-49)!).

Vi har alltså

$$\frac{S}{k_B} = \frac{3,5 \cdot 10^5 \text{ J/K}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} = 3 \cdot 10^{28} \text{ (dimensionslöst)} \Rightarrow \Omega = e^{3 \cdot 10^{28}}. \quad (3.10)$$

Om man vill konvertera till tiopotens skriver man $10^x = e^y$ och tar tiologaritmen, så $x = \log_{10} e^y = y \log_{10} e = 0,4343y$. Vi får

$$\Omega = e^{3 \cdot 10^{28}} = 10^{0,4343 \cdot 3 \cdot 10^{28}} \approx 10^{10^{28}} \quad (3.11)$$

ett ofattbart stort tal! Avogadros tal är pyttelitet i jämförelse, för Ω är mer än 10 upphöjt till Avogadros tal.

Vi kommer att jobba med modellsystem som har många färre tillstånd än vattenångan i den här turbinen. Men det är bra att redan nu hålla i åtanke att antalet tillstånd hos ett makroskopiskt system är exponentiellt större än antalet partiklar i systemet.

Exempel på mikrokanoniska ensemblen

Betrakta ett system av N icke-växelverkande (fria) partiklar med total energi E . Låt oss införa ett energi-intervall E_0 , dvs. partiklarna kan bara ha de stegvisa energierna $0, E_0, 2E_0, 3E_0, \dots$. Det kan låta konstigt att ingen energi däremellan är tillåten, men E_0 kan vara mycket liten i SI-enheter, så att tillstånden ligger lika tätt som vår mätnoggrannhet.⁷ Då motsvarar total energi E att vi har $n = E/E_0$ "energibitar" att fördela till partiklarna i systemet.

Om våra N partiklar går att skilja åt är antalet mikrotillstånd för n energibitar

$$\Omega = \frac{(n + N - 1)!}{n!(N - 1)!}. \quad (3.12)$$

där "!" är "fakultet", t.ex. $4! = 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$. Vi bevisar den här formeln i appendix A.3, men du behöver inte kunna beviset. Kolla genast att du hittar fakultet på miniräknaren!

Exempel 3.4 Gör en tabell över alla tillstånd för $N = 3$ partiklar och total energi $n = 2$.

Lösning: Vi kallar de tre partiklarna röd, grön och blå för att komma ihåg att de är åtskiljbara. Det är två energibitar ($n = 2$) att dela ut till de tre partiklarna. Första möjligheten är att "röd" har bägge energibitarna, andra att "grön" har bägge, osv. Tabellen blir

röd	2	0	0	1	0	1
grön	0	2	0	1	1	0
blå	0	0	2	0	1	1

(3.13)

Det finns alltså 6 tillstånd, som tillsammans utgör den mikrokanoniska ensemblen ("uppsättningen") av mikrotillstånd. Nu jämför vi det med ovanstående formel för antalet tillstånd:

$$\Omega = \frac{(2 + 3 - 1)!}{2! \cdot 2!} = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = \frac{24}{2 \cdot 2} = 6. \quad (3.14)$$

Det stämmer bra. I exempel med många fler partiklar är det förstås opraktiskt att göra en tabell över varenda tillstånd, så då är formeln bäst.

Dela nu upp det isolerade systemet i två delsystem A och B som var för sig har konstant volym och antal partiklar, men får utbyta energi. Från $dU = TdS$ och för isolerat totalt system $U = E$ är temperaturen

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}. \quad (3.15)$$

⁷I kvantfysik kan man välja grundenergin E_0 som den minsta energiskillnad som naturen tillåter och får då en "absolut" entropi. Men kvantfysik behövs inte här; det räcker för våra ändamål att bara välja någon tillräckligt liten energiskillnad.

Först stoppar vi in $S = k \ln \Omega$ och $E = nE_0$ och får

$$\frac{E_0}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n} \right)_{V,N} \quad (3.16)$$

Vi approximerar sedan derivatan med ändringskvoten från $n - 1$ till $n + 1$:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n} \approx \frac{\Delta \ln \Omega}{\Delta n} = \frac{\ln \Omega(n+1) - \ln \Omega(n-1)}{2} \quad (3.17)$$

eftersom $\Delta n = 2$ när vi går från $n - 1$ till $n + 1$. Så vi får dimensionslösa temperaturen för ett mikrosystem som

$$\hat{T} = \frac{k_B T}{E_0} \approx \frac{2}{\ln \Omega_{n+1} - \ln \Omega_{n-1}} \quad (3.18)$$

Eftersom E_0 är fixt för ett givet system kan man betrakta det här som ett dimensionslöst mått på temperaturen där man inte behöver ange vad E_0 är. (Jämför "reducerad" temperatur T_R , som också är dimensionslös.) Temperaturen är alltid positiv, om man räknar med $\Delta n > 0$.

Exempel 3.5 Gör en tabell över alla tillstånd för total energi $E_{\text{tot}} = E_A + E_B = 10E_0$ och $N_A = 3, N_B = 4$ enligt (3.12), och fyll i temperaturen enligt ekvation (3.18). Ett "tillstånd" här kan specificeras med enbart t.ex. n_A , eftersom totala energin är bevarad, $n_B = 10 - n_A$. Ett kryss betyder helt enkelt att formeln (3.18) inte fungerar för att det inte finns något tillstånd antingen ovanför eller under i tabellen.

n_A	Ω_A	\hat{T}_A	n_B	Ω_B	\hat{T}_B	$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B$	mest sannolikt
10	66	×	0	1	×	66	
9	55	5.22	1	4	0.87	220	
8	45	4.72	2	10	1.24	450	
7	36	4.20	3	20	1.60	720	
6	28	3.71	4	35	1.94	980	
5	21	3.20	5	56	2.28	1176	
4	15	2.70	6	84	2.60	1260	← det här!
3	10	2.18	7	120	2.96	1200	
2	6	1.66	8	165	3.30	990	
1	3	1.11	9	220	3.64	660	
0	1	×	10	286	×	286	
						8008	

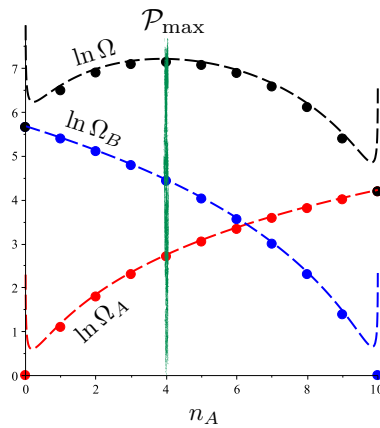
Exempel: $n_A = 10, N_A = 3$, så

$$\Omega_A(10) = \frac{(10+3-1)!}{10! \cdot 2!} = \frac{12!}{10! \cdot 2!} = \frac{12 \cdot 11 \cdot 10 \cdot 9 \cdots}{(10 \cdot 9 \cdots) \cdot 2} = \frac{12 \cdot 11}{2} = 66 \quad (3.20)$$

(Man kan också bara slå det på miniräknaren.) På samma sätt får vi $\Omega_A(8) = 45$. För $n_A = 9$ har vi alltså dimensionslösa temperaturen

$$\hat{T}_A(9) \approx \frac{2}{\ln \Omega_A(10) - \ln \Omega_A(8)} = \frac{2}{\ln 66 - \ln 45} = 5,22 \quad (3.21)$$

Jämviktstillståndet är det mest sannolika, som är markerat med en pil i tabellen ($p = 1260/8008 = 16\%$). Vi ser att temperaturen för de två delsystemen är ungefär lika för jämviktstillståndet. Om vi tar ett tillstånd som tydligen inte är i jämvikt, t.ex. $E_A = 2E_0$ ($n_A = 2$), ser vi att lutningen av entropin $\Delta \ln \Omega_A / \Delta n$ (inversa temperaturen) är $1/1,66 = 0,60$, medan $\Delta \ln \Omega_B / \Delta n$ är $1/3,30 = 0,30$. Så om energi förs från B till A i det tillståndet, får A större entropitillskott än B:s entropiförlust, dvs. totala entropin ökar, som den skall. Vi ser att systemet drivs mot jämvikt, då temperaturerna är lika (eller approximativt lika). Jämför gärna detta med uppgift 12-40 i Cengel & Boles, där du visade att $S_A + S_B$ är maximal när $T_A = T_B$.



FIGUR 11: Prickarna är logaritmerna av Ω_A , Ω_B , Ω i exempel 3.5, och de streckade linjerna är Stirlings approximation. Kan du läsa av grafiskt att temperaturena är ungefär lika i det mest sannolika tillståndet?

Med den här typen av modellsystem kan man ganska direkt räkna ut sannolikheter i den mikrokanoniska ensemblen, där ju alla tillstånd är lika sannolika. Det blir snabbt väldigt stora tal, för ett makroskopiskt system har ofta ofattbart många mikroskopiska tillstånd, som man ser i nästa exempel. Då behöver man *Stirlings approximation*. Den låter oss uppskatta logaritmen av N -fakultet för stora N :

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \gg 1) \quad (3.22)$$

eller ekvivalent $N! \approx N^N e^{-N}$, se appendix A.4 för lite mer diskussion av detta. För Ω ovan får vi

$$\Omega = \frac{(n + N - 1)!}{n!(N - 1)!} \approx \frac{(n + N)^{n+N}}{n^n N^N} \quad (N \gg 1). \quad (3.23)$$

Notera att den här approximativa formeln inte fungerar så bra i exemplet ovan, där N inte är mycket större än ett. Här tillämpar vi (3.23) i ett konkret exempel.

Exempel 3.6 (Tenta 2012-10) Du sitter i ett rum med en kopp kaffe vid rumstemperatur. Betrakta koppen och resten av rummet tillsammans som ett isolerat modellsystem, där koppen och rummet kan utbyta värme (dvs. energi). Antag för enkelhets skull att det är 10 åtskiljbara partiklar i kaffet, 1000 åtskiljbara partiklar i rummet, och total energi $100 E_0$, som distribueras i bitar av E_0 till partiklarna. a) Vad är sannolikheten att all energi i systemet skall befinna sig i koppen? b) Om du känner efter i kaffet (mäter energin) en gång per sekund, hur länge måste du hålla på för att en gång uppleva att all energi hamnar i koppen?

Lösning: a) Totala antalet tillstånd är

$$\Omega_{\text{tot}} = \Omega_{\text{kaffe}} \cdot \Omega_{\text{rum}} \quad (3.24)$$

och all energi i kaffet betyder $n_{\text{kaffe}} = 100$:

$$\Omega(n_{\text{kaffe}} = 100, N_{\text{kaffe}} = 10) = \frac{(100 + 10 - 1)!}{100!(10 - 1)!} = \frac{109!}{100! \cdot 9!} \approx 4 \cdot 10^{12}, \quad (3.25)$$

medan rummet inte får någon energi: $n_{\text{rum}} = 0$, $N_{\text{rum}} = 1000$, så $\Omega_{\text{rum}} = 1$. För att veta sannolikheten behöver vi också totala antalet möjliga tillstånd (dvs. för alla möjliga värden på n_{kaffe}), så vi distribuerar alla $n = 100$ energibitar på alla $N = 1000 + 10 = 1010$ partiklarna:

$$\Omega_{\text{tot}} = \frac{(100 + 1010 - 1)!}{100!(1010 - 1)!} = \frac{1109!}{100! \cdot 1009!} \quad (3.26)$$

Men knappast någon miniräknare klarar att räkna ut så här stora faktulteter! Vi använder istället Stirlings approximation:

$$\Omega_{\text{tot}} \approx \frac{(100 + 1010)^{100+1010}}{100^{100} 1010^{1010}} = 9 \cdot 10^{145} \quad (\text{exakt skulle ha givit: } 3 \cdot 10^{144}) \quad (3.27)$$

och sannolikheten att all energi ligger i kaffet är alltså

$$p(n_{\text{kaffe}} = 100) = \frac{\Omega(n_{\text{kaffe}} = 100)}{\Omega_{\text{tot}}} \approx \frac{10^{12}}{10^{145}} = 10^{-133}, \quad (3.28)$$

ett ofattbart litet tal. Det är trots att vi bara hade 1000 partiklar i rummet, egentligen borde det ju vara över 10^{24} partiklar.

b) Ungefär 10^{133} sekunder. Universums ålder är 14 miljarder år $= 4 \cdot 10^{17}$ s, så man måste hålla på 10^{116} gånger universums ålder. Termodynamikens andra huvudsats gäller till så bra approximation att vi knappast behöver kalla det approximation.⁸

Den här typen av modell kallas ibland *Einsteins fasta ämne* (eng. *Einstein solid*), eftersom Einstein betraktade liknande modeller för fasta ämnen, där partiklarna inte har någon (translationell) hastighet utan sitter fast i s.k. gitter. Vi kommer att återkomma lite till fasta ämnen senare, men här betraktade vi modellen som den enklaste möjliga modellen där man kan illustrera den mikrokanoniska ensemblen, innan vi nu kommer till ideal gas.

Ideal gas i den mikrokanoniska ensemblen

Vi hade i ekvation (3.4) att entropin per partikel är

$$s_p = \frac{\bar{s}}{N_A} = \frac{3}{2} k_B \ln T + k_B \ln V = k_B \ln(T^{3/2} \cdot V). \quad (3.29)$$

Så om vi får lägga ihop entropin för N partiklar oberoende av varandra så får vi

$$S = N s_p = N k_B \ln(T^{3/2} \cdot V) \quad (3.30)$$

Om vi använder den fundamentala termodynamiska relationen med $dU = 0$ får vi $T dS = P dV$, så

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}$$

eftersom vi vet att $U \propto T$ för ideal gas, så måste U hållas konstant så måste T hållas konstant. Stoppar vi in (3.30) får vi $\partial(\ln V)/\partial V = 1/V$, så

$$\frac{P}{T} = \frac{N k_B}{V} \Rightarrow PV = N k_B T. \quad (3.31)$$

Det här var inte en "härledning", eftersom (3.4) kom från antagandet om ideal gas, det var snarare en kontrollräkning att saker och ting verkar passa ihop.

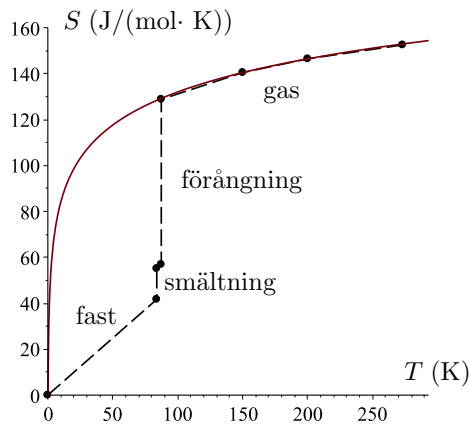
Det är viktigt att komma ihåg att vi har använt flera approximationer, bland annat att partiklarna är fria (inte påverkas av krafter från andra partiklar), så vi kan inte vänta oss att ekvation (3.30) kan användas i annat än just ideala gaser.

Exempel 3.7 Vad ger formel (3.30) för entropiökningen av en kilomol argongas när man hettar den från 100 K till 273 K vid konstant atmosfärstryck? Jämför fig. 12.

Lösning: Med $N = 1000 N_A$ (en kilomol) får vi entropiskillnaden

$$\Delta S = 1000 N_A k_B \ln(T_2^{3/2} \cdot V_2) - 1000 N_A k_B \ln(T_1^{3/2} \cdot V_1) = \frac{5}{2} \cdot 1000 \cdot R_u \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3.32)$$

⁸För dig som gillar frågor som huruvida det verkligen kommer att hända eller inte, se [Satsen om oändligt många apor](#) i matematisk statistik, som omnämns i varje bra termodynamikbok. För oss är noll oftast en god approximation av 10^{-17} .



FIGUR 12: Entropi för argon. Prickarna är data från Energilära (Beckman et al), förutom den vid noll och de två i mitten på gasform som är interpolerade. Den heldragna kurvan är ekvation (3.30). Zoomar man in ser man att den korsar T -axeln vid $T = 0,2$ K.

där vi använde $V = Nk_B T/P$, och $P_1 = P_2$. (Kom ihåg att $\ln(c \cdot x_2) - \ln(c \cdot x_1) = \ln \frac{c \cdot x_2}{c \cdot x_1} = \ln \frac{x_2}{x_1}$, samt $\ln x^p = p \cdot \ln x$.) Med siffrorna $T_1 = 100$ K, $T_2 = 273$ K blir det

$$\Delta S = \frac{5}{2} \cdot 1000 \cdot 8,31 \cdot \ln \left(\frac{273}{100} \right) \text{ J/K} = 21 \text{ kJ/K}. \quad (3.33)$$

Det stämmer med figuren. Notera att ΔS inte beror på vid vilken referenspunkt man satt $S = 0$.

Med kvantfysik kan man räkna ut en "absolut" entropi, ungefär som absolut temperatur (Kelvin), det diskuterar vi i kompendium 2.

Uppgifter

- 3.1 Hur stor är sannolikheten att få *minst* en sexa om man kastar en tärning 24 gånger?
- 3.2* Vad är sannolikheten att totala antalet synliga prickar är 11 om tre tärningar kastas samtidigt?
Vad är sannolikheten att totala antalet synliga prickar är 12?
- 3.3* Vad är fel i följande resonemang? Talet 11 erhålles på 6 olika vis: (1, 4, 6), (2, 3, 6), (1, 5, 5), (2, 4, 5), (3, 3, 5), (3, 4, 4). Talet 12 erhålles också på 6 olika vis: (1, 5, 6), (2, 4, 6), (3, 3, 6), (2, 5, 5), (3, 4, 5), (4, 4, 4), och därför är sannolikheterna lika stora.
- 3.4* Antag att variabeln x tar värdena $-2, -1, 0, 1$, och 2 med sannolikheterna $1/16, 4/16, 6/16, 4/16$, och $1/16$. Beräkna \bar{x} och $\overline{x^2}$.
- 3.5 Beräkna medelvärdet för variabeln x som ges av antalet synliga prickar vid kast av *en* tärning. Kommentera hur "entropin" skiljer sig mot två tärningar, när man pratar om makrotillstånd kontra mikrotillstånd.
- 3.6 Hur många gånger måste man kasta en tärning i genomsnitt innan man får en sexa? Utifrån det, hur liten chans skall det vara att något skall inträffa för att det aldrig skall inträffa på universums ålder (10^{17} sekunder), om man gör ett försök per sekund?
- 3.7 a) För hur stort N kan du räkna ut $\ln N!$ på miniräknaren?
b) Räkna ut $\ln N!$ i både den vanliga och den "mer noggranna" Stirlingapproximationen (se appendix A.4) för $N = 5, 10, 20, 50$. Du kan använda $\ln N! = \sum_{m=1}^N \ln m$. Hur mycket skiljer sig de två approximationerna, i procent?
c) Visa med hjälp av Stirlings approximation att

$$\frac{d}{dx} \ln x! = \ln x \quad \text{för } x \gg 1.$$

- 3.8* Påminn dig själv att från TD1 med $dV = 0$ får vi $dU = TdS$. Från det och ekvationen för entropin S , visa att $U = NE_k = \frac{3}{2}Nk_B T$, som vi räknade ut på ett annat sätt från kinetisk teori. (För att göra det enklare: antag $T \propto E$ och räkna ut proportionalitetskonstanten.)
- 3.9* Gör om exempel 3.3 om ångan i turbinen istället har specifik entropi $s = 9 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. Vad är sannolikheten att ångan plötsligt skulle ändra entropi till det lägre värdet $s = 7 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, om det bara finns de två möjliga tillstånden $s = 7 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ och $s = 9 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$?
- 3.10 (Tenta 2013-10-21) Ett isolerat modellsystem består av två delsystem A och B, med 30 partiklar i system A och 40 partiklar i system B, och total energi $E_{\text{tot}} = 100E_0$, där E_0 är grundenergin. Delsystemen är skilda av en värmeledande vägg. a) Gör en tabell över (dimensionslös) temperatur och entropi för de två tillstånden $E_A = 42E_0$ och $E_A = 43E_0$. Vilket har högst entropi? Är det i termisk jämvikt? b) Jämför med ett modellsystem med 10 gånger färre partiklar och 10 gånger lägre total energi. Kan du säga något om hur mycket mindre entropin blir? .
- 3.11* Betrakta ett system av N åtskiljbara partiklar, där varje partikel kan ha energin $E_n = 0, E_0, 2E_0, \dots$
- Bestäm den mikrokanoniska ensemblen för makrotillståndet $N = 3, n = 3$, dvs. skriv ned en lista på mikrotillstånden (n_1, n_2, n_3) där n_i specificerar partikel i 's energi. Utifrån den listan, om en av partiklarna har energin E_0 , bestäm sannolikheten att en av de andra har energin $2E_0$.
 - Bestäm antalet tillstånd Ω om $E = nE_0$ med $n \gg 1, N \gg 1$ och $n \gg N$. Vilken term är störst?
 - använd Stirlings approximation (se appendix) för att beräkna ett approximativt värde på entropin S .
 - Använd $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N$ för att bestämma en approximativ tillståndsekvation som relaterar E och T (notera att volymen V inte har någon mening för det här systemet).

4 Från mikro till makro

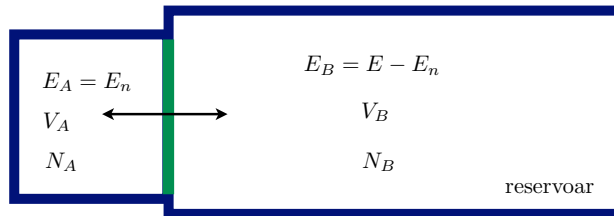
4.1 Kanonisk ensemble (T, V, N konstant)

Tvånget att den totala energin hålls konstant är ofta svårt att implementera, speciellt när N blir stort, så uträkningar i den mikrokanoniska ensemblen kan bli komplicerade. Det är mer realistiskt, och leder ofta till mer effektiva uträkningar, att studera system där *temperaturen* istället för den totala energin hålls konstant. Detta motsvarar termodynamiska system i termisk kontakt och jämvikt med en temperaturresovar. Motsvarande statistiska ensemble kallas den *kanoniska ensemblen*, och är den oftast använda ensemblen i statistisk fysik. När vi ska bestämma kanoniska ensemblen fixerar vi V och N , men vi måste tillåta alla möjliga värden på totala energin E .

För att räkna ut sannolikhetsfördelningen associerad till den kanoniska ensemblen betraktar vi först ett isolerat system bestående av två delsystem, A och B , i termisk kontakt. Numrera alla möjliga mikrotillstånd för systemet A med $n = 1, 2, 3, \dots$ (dvs vi antar som ovan att tillstånden är diskreta), och kalla systemet A 's totala energi i mikrotillståndet n för E_n . Vi ordnar mikrotillståndens energier $E_1 \leq E_2 \leq E_3$ och så vidare. Notera att det i allmänhet kan finnas många mikrotillstånd med samma värde på den totala energin (precis som det kunde finnas olika tärningsutfall som leder till samma tärningssumma). Det totala systemet är isolerat, så varje mikrotillstånd är lika sannolikt. Hur sannolikt är mikrotillstånd n för system A ? Detta ges av totala antalet mikrotillstånd för system B med energi $E_B = E - E_n$ delat med totala antalet mikrotillstånd för hela systemet (dvs antalet element i den mikrokanoniska ensemblen för hela systemet):

$$p_n = \frac{\Omega_B(E - E_n)}{\sum_n \Omega_B(E - E_n)}. \quad (4.1)$$

Uttrycket i nämnaren är en summa över alla *mikrotillstånd* hos system A , och inte en summa bara över urvalet av möjliga energier, t.ex. om tillstånd $n = 1$ har energi E_1 och tillstånd $n = 2$ har energi



FIGUR 13: Den kanoniska ensemblen är gränsen då ett delsystem blir en termisk reservoar.

E_2 som råkar vara samma som E_1 , så ger summan över n två termer. Vi antar nu att system B är en temperaturreservoar (se fig. 13), så $E \gg E_n$ (man säger lite löst att system B är "stort" fast det inte behöver ha stor volym).

Nu linjäriserar vi ekv. (4.1) i E_n , som alltså är litet. Funktionen $p_n(E_n)$ varierar starkt med E_n , då är det praktiskt att istället utveckla dess logaritm.

$$\ln p_n = \text{konstant} - E_n \frac{\Omega'_B(E)}{\Omega_B(E)} + \dots$$

Enligt kedjeregeln

$$\frac{d}{dx} \ln(y(x)) = \frac{1}{y(x)} y'(x)$$

identifierar vi termen med E_n som derivatan av en logaritm. Eftersom vi har antagit att reservoaren är stor är totala entropin ungefär reservoarens entropi, $S = k_B \ln \Omega_B$, och eftersom $1/T = \partial S / \partial E$ har vi

$$\beta := \frac{\Omega'_B(E)}{\Omega_B(E)} = \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}.$$

Slutligen exponentierar vi, och får följande uttryck för sannolikhetsfördelningen (inrutat betyder förstås "viktig ekvation!")

$$p_n = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_n} \quad (4.2)$$

vilken kallas *Boltzmannfördelningen*. Den här sista konstanten \mathcal{Z} bestäms av normeringsvillkoret att det måste vara 100% chans att få något utfall, $\sum_n p_n = 1$:

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.3)$$

vilket kallas *tillståndssumman* (\mathcal{Z} från *Zustandssumme* på tyska, *partition function* på engelska). Vi kan bestämma motsvarande uttryck även om mikrotillstånden beskrivs av kontinuerliga variabler. Om vi har en kontinuerlig parameter n så skriver vi sannolikheten för ett mikrotillstånd i intervallet $[n, n + dn]$ som

$$p(n)dn = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_n} dn, \quad (4.4)$$

där

$$\mathcal{Z} = \int e^{-\beta E_n} dn \quad (4.5)$$

är tillståndssumman uttryckt som en integral. Integralen i det sista uttrycket sker över alla mikrotillstånd. Vi har hittills undertryckt beroendet på N och V , och i allmänhet kommer tillståndssumman bero på β (alt. T), V och N .

Vi visar några användbara resultat för medelvärde i Boltzmannfördelningen. Medelvärdet av den totala energin i den kanoniska ensemblen visar sig vara enkelt att bestämma om vi kan beräkna \mathcal{Z} .

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_n E_n p_n = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \\ &= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_n e^{-\beta E_n}}_{=\mathcal{Z}(\beta, V, N)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}.\end{aligned}\quad (4.6)$$

Första likhetstecknet är bara definitionen av medelvärdet av E där sannolikhetsfördelningen är P_n . Vi använder sedan Boltzmannfördelningen (4.2), och ser att vi får ner en faktor $-E_n$ framför varje term $e^{-\beta E_n}$ om vi deriverar med avseende på β . Sista steget följer från kedjeregeln, som ovan. Så man kan säga att poängen med tillståndssumman är att när man en gång har räknat ut den kan man helt enkelt derivera den och kombinera den på olika sätt för att få ut olika intressanta storheter.

Exempel 4.1 Det kanske enklaste möjliga exemplet är om delsystemet A är en enda partikel, som är i termisk jämvikt med en reservoar med temperatur T . Partikeln kan befinna sig i två tillstånd med energierna $E_1 = 0$ respektive $E_2 = 10$ milli-elektronvolt (10 meV). Rita en graf av sannolikheterna p_1 respektive p_2 som funktion av temperaturen.

Lösning: Eftersom det är en termisk reservoar är det kanonisk ensemble (inte mikrokanonisk). Då är sannolikheterna givna av Boltzmannfördelningen (4.2). Tillståndssumman blir

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=1}^2 e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \cdot 0} + e^{-\beta \cdot E_2} = 1 + e^{-\beta \cdot E_2}$$

där $\beta = 1/(k_B T)$ som ovan, och medelenergin enligt ovan är

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + e^{-\beta \cdot E_2}) = -\frac{1}{1 + e^{-\beta E_2}} \cdot (-E_2 e^{-\beta E_2}) = \frac{E_2 e^{-\beta E_2}}{1 + e^{-\beta E_2}} = \frac{E_2}{e^{\beta E_2} + 1},$$

där parentesen i tredje steget är från inre derivatan (kedjeregeln), och vi snyggade till lite genom att förlänga bråket i sista steget (inte nödvändigt). Samtidigt har vi från definitionen av medelvärde att medelenergin är

$$\bar{E} = \sum_n E_n p_n = 0 \cdot p_1 + E_2 \cdot p_2 = E_2 \cdot p_2$$

så genom att jämföra de två uttrycken för \bar{E} får vi sannolikheten som funktion av temperaturen:

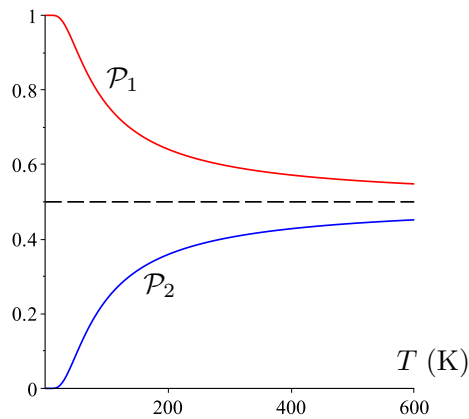
$$p_2 = \frac{\bar{E}}{E_2} = \frac{1}{e^{\beta E_2} + 1} = \frac{1}{e^{E_2/(k_B T)} + 1}.$$

Vi vet också att $p_1 = 1 - p_2$, dvs. om det är 70% chans att vara i tillstånd 1 så måste det vara 30% att vara i tillstånd 2, eftersom det bara finns två tillstånd. Vi ritar grafen i fig. 14. När $k_B T$ är klart större än energin E_2 så är $e^{E_2/(k_B T)} \approx e^0 = 1$ och bägge sannolikheterna närmar sig 50%. Det är för att E_2 blir försumbar jämfört med energin man kan ta ut ur reservoaren.

Vi kan använda samma metod för att bestämma värmekapaciteten för ett system i den kanoniska ensemblen. Här får vi C_V enligt

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V, N}.\quad (4.7)$$

I tillämpningar används oftast istället den specifika värmekapaciteten c_V , men i det här sammanhanget är det enklare att först beräkna den totala värmekapaciteten C_V .



FIGUR 14: För låg temperatur är det mest sannolikt att partikeln skall vara i tillstånd 1 med lägre energi, men för hög temperatur närmar sig bägge sannolikheter 50%.

Termodynamikens tredje huvudsats (TD3)

Entropin, både i den mikrokanoniska och i den kanoniska ensemblen, har egenskapen att om det endast finns ett tillgängligt mikrotillstånd (dvs ett element i ensemblen), så är entropin 0 (eftersom $\ln 1 = 0$). I många system är endast ett mikrotillstånd, det med lägst energi, möjligt då $T = 0$. Man formaliserar egenskaperna hos entropin i gränsen $T \rightarrow 0$ i *Termodynamikens tredje huvudsats (TD3)*:

Entropin hos ett system med $T = 0$ har ett väldefinierat värde S_0 . För varje process som tar ett tillstånd med $T = 0$ till ett annat med $T = 0$ så gäller $\Delta S = 0$.

Ursprungligen var formuleringen att $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$, men nu vet man att det finns system som har flera olika tillstånd med samma, lägsta energi, dvs det finns fler än ett möjligt mikrotillstånd vid $T = 0$. (Det finns t.o.m. väldigt speciella system med N frihetsgrader där antalet olika tillstånd med lägsta energi är proportionellt mot e^N .)

Termodynamik från statistisk fysik

Det finns en tillståndsfunktion från kapitel 12 i kursboken, Helmholtz fria energi $A = U - TS$ (kallas även F), som är särskilt anpassad till den kanoniska ensemblen. Vi hittar följande egenskaper hos A i kapitel 12:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (4.8)$$

Via identifikationen $U = \bar{E}$ och med energimedelvärdet från ovan får vi

$$A = \bar{E} - TS = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N}.$$

Skriver vi om detta med $\beta = 1/k_B T$, och därmed $T \frac{\partial}{\partial T} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta}$, får vi

$$A = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} - \beta \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} \right)_{V,N}.$$

Andra termen i högerledet kombinerar vi med vänsterledet till $\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A)_{V,N}$, och integrerar vi med avseende på β ser vi att

$$A = - \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}$$

där vi satt integrationskonstanten (beroende av V och N eftersom vi integrerar med avseende på β) till noll⁹. Vi har kommit fram till ett enkelt samband mellan tillståndssumman och Helmholtz fria energi:

$$A = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad (4.9)$$

Så vi har ett recept. Vi beräknar tillståndssumman \mathcal{Z} enligt (4.5) ovan, för given temperatur, volym och tryck. Från tillståndssumman får vi via (4.9) Helmholtz fria energi A , vilken i sin tur ger tryck och entropi från (4.8).

Det finns en viktig förenkling. I system som består av N åtskiljbara och fria partiklar kan vi enkelt uttrycka tillståndssumman i termer av ett system med en partikel enligt

$$\mathcal{Z}(T, V, N) = (\mathcal{Z}_1(T, V))^N \quad (4.10)$$

där \mathcal{Z}_1 betecknar tillståndssumman för ett en-partikelsystem. Vi bevisar det i kompendium 2, här kommer vi att nöja oss med att se det i några exempel i övningarna. Det är i en viss bemärkelse den här relationen som gör arbete med den kanoniska ensemblen lättare än i den mikrokanoniska ensemblen, som vi kommer att se i nästa kapitel.

4.2 Ideal gas

Nu tillämpar vi "receptet" från förra delkapitlet, hur man räknar ut tryck och entropi från kanoniska ensemblen, på en ideal gas. Jämför med avsnitt 3.5 där vi använde den mikrokanoniska ensemblen.

Tillståndssumman för en enskild partikel är

$$\mathcal{Z}_1 = \mathcal{Z}_{1x} \mathcal{Z}_{1y} \mathcal{Z}_{1z} = (\mathcal{Z}_{1x})^3$$

eftersom de är oberoende. Ett tillstånd för en klassisk partikel i en dimension ges av läge och rörelsemängd x, p . Energin för en fri partikel är endast rörelseenergin $\frac{1}{2}mv^2 = p^2/(2m)$. Tillståndssumman för en fri klassisk partikel som rör sig i intervallet $[0, L]$ är därför

$$\mathcal{Z}_{1x} = \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp$$

Integralen över x ger en faktor L , och med en variabelsubstitution får vi integralen över p på formen som vi hade i A.1, vilket ger

$$\mathcal{Z}_{1x} = L \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2}.$$

Om vi för ett ögonblick antar att vi kan betrakta partiklarna i gasen som åtskiljbara så får vi tillståndssumman som \mathcal{Z}_1^N . Men enligt diskussionen i avsnitt 3.5 är partiklarna oskiljbara. För att kompensera för att vi räknar identiska tillstånd flera gånger kan vi igen approximera det exakta svaret med

$$\mathcal{Z}(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} (\mathcal{Z}_1)^N = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}. \quad (4.11)$$

Utifrån detta uttryck kan vi enkelt bestämma den fria energin enligt (4.9):

$$A = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \left(N \ln V - \ln(N!) + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} \right)$$

och därifrån trycket, enligt receptet. Vi behöver bara derivera första termen som är den enda som beror på volymen:

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V} = -\left(-k_B T \frac{N}{V} \right) \Rightarrow PV = Nk_B T$$

Vi har härlett allmänna gaslagen! Det var viktigt att använda ekvation (4.10).

Om man gör om räkningen i kvantfysik får man en ytterligare faktor $1/h$. Det är ju inte så överraskande att Plancks konstant fattas i det rent klassiska uttrycket vi har härlett ovan. Vi går igenom den uträkningen i kompendium 2.

⁹Det följer om vi kräver att $\lim_{T \rightarrow 0} A = \bar{E}$ (se Gould & Tobochnik).

4.3 "Nästan ideala" gaser

Man vill egentligen förstås inte bara beskriva idealiserade utan helst *riktiga* (reella) gaser, och vätskor, och fasta ämnen. Till exempel har vi märkt att gaser måste ha låg täthet för att kunna approximeras som ideala. Det är i det närmaste omöjligt att skapa en mikroskopisk modell som gäller helt i allmänhet. Men ett steg bortom ideal gas, en slags "nästan ideal" gas, kan man ta sig med mer eller mindre samma metoder. "Nästan ideal" kan betyda att växelverkan mellan partiklarna är *svag* istället för att den inte finns, eller att partiklarna bara är *små* istället för punktformiga (har radie noll).

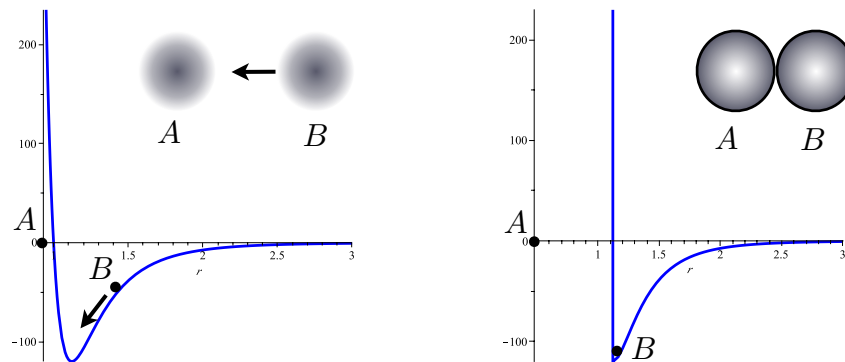
4.4 Växelverkan, partikelstorlek

Vi skall nu härleda van der Waals gaslag (2.3) från statistisk termodynamik, och då lär vi oss vad a_p och b_p betyder mikroskopiskt.

Här är en typisk potentiell energi mellan två molekyler, molekyl A i $r = 0$ och molekyl B i r :

$$u_{\text{pot}}(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r > r_0; \end{cases} \quad (4.12)$$

så u_0 säger något om kraftens styrka och r_0 bestämmer kraftens räckvidd. Här har vi försummat att molekylerna är "mjuka", dvs, vi använder bilden till höger i figur 15.



FIGUR 15: Kraften från en molekyl A på en molekyl B är attraktiv på långa avstånd och repulsiv på korta avstånd. I vänstra bilden ser vi den s.k. Lennard-Jones-potentialen som är en detaljerad beskrivning av molekylkraft. I högra bilden ser vi approximationen (4.12) som vi använder här, då den repulsiva kraften ersatts av en "vägg" (vertikal linje), dvs. molekylerna approximeras som hårda sfärer istället för de "mjukare" objekten till vänster.

Vi gör nu förenklingen att molekylerna bara växelverkar "två stycken i taget", vilket är en bra approximation om densiteten är tillräckligt låg. Medelvärde av den potentiella energin för varje partikelpar som växelverkar får man genom att integrera över ett volymselement med volym $4\pi r^2 dr$ och dela med totala volymen V :

$$\bar{u}_{\text{pot}} = \frac{1}{V} \int_{r_0}^{\infty} u_{\text{pot}}(r) 4\pi r^2 dr = -\frac{1}{V} \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 u_0 = -\frac{2}{V} a_p \quad (4.13)$$

där vi införde beteckningen

$$a_p = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0. \quad (4.14)$$

Det är $\frac{1}{2}N$ sådana partikelpar, så medelenergin blir $\bar{U} = \frac{1}{2}N\bar{u} = -(N/V)a_p$.

Dessutom minskar den tillgängliga volymen proportionellt mot molekylernas egna volym:

$$V \rightarrow V - Nb_p \quad \text{där} \quad b_p = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad (4.15)$$

Det är rimligt att b_p skall vara proportionellt mot r_0^3 om det skall representera molekylen volym, men en förklaring varför det skall vara just $2\pi/3$ får vi lämna till fördjupad vidareläsning. Nu gör vi som vi gjorde för ideal gas (jfr. ekvation (4.11)) och bildar tillståndssumman för N oberoende partiklar:

$$\mathcal{Z}(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} (\mathcal{Z}_1)^N = \frac{(V - Nb_p)^N (e^{-\beta \bar{U}})^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}.$$

Vi räknar återigen ut trycket från $P = -(\partial A / \partial V)_{T, N}$ och $A = -k_B T \ln \mathcal{Z}$. Från det kan vi identifiera

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \left(N \ln(V - Nb_p) - N \frac{-(N/V)a_p}{k_B T} \right) \quad (4.16)$$

$$= \frac{NkT}{V - Nb_p} - \frac{N^2 a_p}{V^2} \quad (4.17)$$

eller

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2} a_p \right) (V - Nb_p) = Nk_B T \quad (4.18)$$

som är van der Waals gaslag (2.3), med

$$a_p = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0, \quad b_p = \frac{2\pi}{3} r_0^3. \quad (4.19)$$

Vi har sett att a_p är ett mått på växelverkan partiklarna emellan (kraften mellan dem), och b_p är ett mått på partiklarnas storlek (volym). Samtidigt gav boken uttryck för a och b i kritiskt tryck P_{cr} och temperatur T_{cr} . Vi har lyckats koppla ihop egenskaper på atom-/molekylnivå med empiriska parametrar. Då kan vi uppskatta kraften mellan partiklarna och deras storlek! Omvänt kan vi också uppskatta hur parametrarna i van der Waals gaslag, och genom dem P_{cr} och T_{cr} , beror på vilken typ av atomer eller molekyler vi betraktar. Atomer med mer elektrisk laddning borde t.ex. uppleva större attraktion u_0 .

Exempel 4.2 Räkna ut u_0 och r_0 från kritiskt tryck P_{cr} och temperatur T_{cr} för ädelgaserna neon och argon.

Lösning: Från konstanterna a och b i boken kap. 4 som är "per kg" får vi konstanterna per mol genom att multiplicera med rätt faktor av molmassan M :

$$\bar{a} = M^2 a = \frac{27 R_u^2 T_{cr}^2}{64 P_{cr}} \text{ (per (mol)}^2\text{)}, \quad \bar{b} = Mb = \frac{R_u T_{cr}}{8 P_{cr}} \text{ (per mol)}$$

Konstanterna per partikel är $a_p = \bar{a}/N_A^2$ och $b_p = \bar{b}/N_A$ och vi använder ekvation (4.19). En praktisk enhet för små energier är elektronvolt (eV), där $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, här blir det milli-elektronvolt (meV).

ämne	\bar{a} ($\text{m}^6 \cdot \text{Pa} / \text{mol}^2$)	\bar{b} (m^3 / mol)	\bar{u}_0 (J/mol)	u_0 (meV/partikel)	r_0 (nm)
neon	$21.2 \cdot 10^{-3}$	$16.94 \cdot 10^{-6}$	1248	13	0.24
argon	$136.8 \cdot 10^{-3}$	$32.29 \cdot 10^{-6}$	4237	44	0.29

där vi använde att enheten $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} = \text{m}^3 \cdot (\text{N}/\text{m}^2) = \text{Nm} = \text{J}$. Ovanstående är nära de \bar{a} och \bar{b} som man kan slå upp direkt i *Physics Handbook*, tillräckligt nära för våra behov.

I motsats till allmänna gaslagen kan van der Waals gaslag approximativt användas för fluider i allmänhet: en del vätskor och inte bara gaser. Det är rimligt eftersom vätskor "håller ihop" mer än vad gaser gör, dvs. vätskor har mer växelverkan mellan molekylerna än gaser.

Slutligen har statistisk termodynamik, särskilt entropibegreppet, legat till grunden för många andra områden. Härledningen av entropin i den kanoniska ensemblen är i kompendium 2, men låt oss skriva ned uttrycket redan nu:

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n \quad (4.20)$$

Det här uttrycket är det man brukar utgå ifrån i s.k. *informationsteori*, som vi berör lite på slutet av kursen. Men vi kan ju inte undgå att nämna det eftersom vi har Nyquist-salen på KaU och Harry Nyquist var från Nilsby i Värmland.¹⁰

Uppgifter

- 4.1* Betrakta ett system bestående av två åtskiljbara partiklar. Var och en av partiklarna kan befinna sig i två olika tillstånd, med (en-partikel) energierna 0 respektive Δ . Systemet befinner sig i termisk kontakt och jämvikt med en reservoar med temperaturen T . Bestäm tillståndssumman Z och utifrån den medelenergin \bar{E} , fria energin A och specifika värmekapaciteten C_V . Vad blir medelenergin för hög temperatur?
- 4.2* Ett system bestående av en partikel är i termisk jämvikt med en reservoar. Partikeln kan befinna sig i två tillstånd med energierna $\epsilon_1 = 0$ respektive $\epsilon_2 = \Delta$. Bestäm sannolikheterna p_1 respektive p_2 om medelenergin \bar{E} för systemet är $0,2\Delta, 0,4\Delta, 0,5\Delta, 0,6\Delta$ och Δ respektive. (Två av de här energierna är omöjliga, vilka?)
- 4.3* Det här är en förenklad modell av ett växelverkande system. Antag att en behållare vid rumstemperatur har en *tänkt* indelning (dvs. inte en vägg) i två delar (vänster och höger), och systemet består för enkelhets skull av $N = 2$ identiska partiklar. Om tillståndet "partiklarna i samma del" har energi 10^{-21} J, och tillståndet "partiklarna i olika delar" har energi 10^{-20} J, a) vad är sannolikheten att de är i olika delar, och b) är "kraften emellan dem" attraktiv eller repulsiv?
- 4.4 Anta att ädelgasen krypton beskrivs av van der Waals gaslag. Räkna ut parametrarna a_p och b_p som i exempel 4.2, och jämför kap 3-8 i Cengel & Boles. Utifrån det fyll i tabellen i exemplet:
- Beräkna mikroskopiska radien r_0 .
 - Beräkna mikroskopiska växelverkansstyrkan u_0 .
 - Omvänt, om du visste r_0 och u_0 , hade du kunnat förutsäga hur a och b skulle skilja sig mellan de tre ädelgaserna neon, argon och krypton, och hade du utifrån det och kap 3-8 i Cengel & Boles kunnat säga något om hur P_{cr} , T_{cr} borde skilja sig mellan de tre gaserna?
- 4.5 (Tenta 2013-08-15) En behållare innehåller en mol neongas vid rumstemperatur och atmosfärstryck. a) Slå upp värden på konstanterna a , b i van der Waals gaslag för neon, och räkna utifrån det ut volymen hos neonatomerna. b) Räkna ut hur många procent av den makroskopiska volymen som utgörs av atomer. Vad är övrig volym?
- 4.6 Utifrån ekvation (2.5) här i kompendiet, räkna ut inversionstemperaturen T_{inv} för argongas (dvs. temperaturen då Joule-Thomson-koefficienten $(\partial T/\partial P)_H = 0$, läs lite mer om det i boken kap.12-5). Använd data från exempel 4.2.
- 4.7 Bevisa ekvationerna (3-23) i kursboken (eller de ekvivalenta ekvationerna i exempel 4.2).
- 4.8* "Bevisa" universaliteten i Z -diagrammet i boken för lågt tryck. Det vill säga, använd uttrycket för Z i linjäriserad vdW från uppgift 2-7, skriv om det uttryckt i $P_R = P/P_{cr}$ och $T_R = T/T_{cr}$, och notera att du får samma gaslag för alla ämnen, oberoende av värdet på konstanterna a och b i vdW, som ju i sig är ämnesberoende. Att det är så kallar boken "*law of corresponding states*".

A Matematiskt appendix

¹⁰se Entropi i informationsteori och Shannon-Nyquist-satsen, samt fler "Resurser" i kompendium 2.

A.1 Gauss integral

Vi beräknar "Gauss integral"

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.1})$$

Istället för att försöka beräkna integralen direkt börjar vi med att beräkna kvadraten på den:

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 = \int_{\mathbb{R}^2} e^{-(x^2+y^2)} dx dy.$$

Inför polära koordinater (ρ, θ) , dvs $x = \rho \cos \theta$, $y = \rho \sin \theta$. Integrationsmåttet i polära koordinater är $\rho d\rho d\theta$, och integralen ovan blir i polära koordinater

$$\int_0^{\infty} \rho e^{-\rho^2} d\rho \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} \rho e^{-\rho^2} d\rho.$$

Med substitutionen $\rho \mapsto u = \rho^2 \Rightarrow du = 2\rho d\rho$ blir den återstående integralen

$$\pi \int_0^{\infty} e^{-u} du = \pi [-e^{-u}]_0^{\infty} = \pi.$$

Eftersom kvadraten på den Gaussiska integralen är π , har vi visat (A.1).

A.2 Binomialkoefficienten

För er som inte minns någon kombinatorik ger vi ett snabbt bevis. Vi kan välja ett element ur en N -element-mängd på N olika sätt. Sedan kan vi välja nästa element på $N - 1$ sätt, eftersom det bara är så många kvar att välja på. Vi ser att vi kan välja n olika element ur en mängd med N element på totalt $N(N - 1)(N - 2) \cdots (N - n + 1)$ sätt. Om ordningen på de valda elementen inte spelar någon roll så måste vi dessutom dela med antalet olika ordningsföljder vi kan välja n givna element, vilket är $n!$, så svaret är alltså $N(N - 1) \cdots (N - n + 1)/n!$ vilket ger det angivna uttrycket för $\binom{N}{n}$.

A.3 Antalet tillstånd Ω i Einsteins fasta ämne

Man kan tänka på det här som om man hade n små "energibitar" och $N - 1$ "skiljeväggar", där bitarna och skiljeväggarna sinsemellan är identiska, så man måste dela med antalet möjliga kombinationer av dem. Formulerat i energibitar (som vi betecknar " \bullet ") och skiljeväggar (som vi betecknar " $|$ ") ordnade som

$$\text{röd} \mid \text{grön} \mid \text{blå} \quad (\text{A.2})$$

har man också 6 tillstånd:

$$\bullet\bullet\mid\mid, \mid\bullet\bullet\mid, \mid\mid\bullet\bullet, \bullet\mid\bullet\mid, \mid\bullet\mid\bullet, \bullet\mid\mid\bullet \quad (\text{A.3})$$

Till exempel $\bullet\bullet\mid\mid =$ röd 3, grön 0, blå 0, för alla prickarna är i den 1:a avbalkade biten, som är den röda partikelns energi. Poängen med det här var att vi ser varför vi delar med $2! \cdot 2!$ trots att själva partiklarna faktiskt var åtskiljbara; det är energibitarna (och skiljeväggarna) som är identiska, inte partiklarna.

A.4 Stirlings approximation

Stirlings approximation låter oss uppskatta logaritmen av N -fakultet för stora N :

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (\text{A.4})$$

eller i en mer noggrann version (behövs sällan):

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (\text{A.5})$$

För Ω i Einsteins fasta ämne får vi för $N \gg 1$:

$$\Omega = \frac{(n+N-1)!}{n!(N-1)!} \approx \frac{(n+N)!}{n!N!} \approx \frac{(n+N)^{n+N} e^{-(n+N)}}{n^n e^{-n} N^N e^{-N}} = \frac{(n+N)^{n+N}}{n^n N^N}. \quad (\text{A.6})$$

Svar till uppgifter (se också separat PDF "Lösningsmanual")

Kapitel 1

- 1.1 se kap. 3-6, och $R_u = N_A k_B$. Se förkunskapsvideo för molräkningen.
- 1.2 Hastigheten blir något lägre än i exemplet.
- 1.3 $U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} R_u T$ för $N = N_A$. Alternativt $U = \frac{3}{2} PV$, då är $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{N/m}^2 \cdot \text{m}^3 = \text{Nm} = \text{J}$.
- 1.4 Wikipedia angav det förut som $5R_u/2$, dvs. felet är isåfall noll! Det är om man använder ädelgasar som *definition* av R_u . I skrivande stund står det t.ex. $20,85 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ för argon, alltså $(5R_u/2)/20,85 = 0,997$ ger 0,3% fel. Hursomhelst mycket bra noggrannhet.
- 1.5 a-c) se Lösningsmanual för detaljer. d) $T_{\text{rot}} \approx 30 \text{ K}$. (Använde $r = 1,274 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ som går att slå upp, samt atommassorna för väte H och klor Cl.)
- 1.6 Den går över från $(5/2)R_u$ (ungefär konstant) till $(7/2)R_u$ (ungefär konstant) när man korsar T_{rot} .

Kapitel 2

- 2.1 Se boken och videon "ideal kontra reell gas".
- 2.2 Svaret 9,4 MPa står i det lösta exemplet, där mätdata ("rätt") ger 10 MPa, och allmänna gaslagen 13,9 MPa. Den linjäriserade versionen har sämre precision: korrektionstermen säger -53% fel.
- 2.3 Se tabell A-2, s. 901. För 100-200 grader C blir det $\Delta \bar{h}_{\text{ideal}} = 3486 \text{ J/mol}$. Under 100 grader C skulle vi om inget annat anges gissa att vatten inte är i gasform!
- 2.4 a) $\Delta h/\Delta T = (3331,2 - 3093,3)/100 = 2,38 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, ger 15% skillnad. b) stoppar man in linjäriserad vdW i ekvation (12-44) i boken ger det 3%. Se lösningsmanual för detaljer.
- 2.5 $1/(1-x) \approx 1 + x + \dots$. Se lösningsmanual för detaljer.
- 2.6 Det står ovanför ekvation (2.3) att $mb = Nb_p$, och liknande för a , dvs. $m^2 a = (nM)^2 (N_A^2/M^2) a_p = n^2 N_A^2 a_p = N^2 a_p$. Alltså: första korrektionstermen per kg är $Nb_p/m = b$. Andra korrektionstermen är $-Na_p/(mk_B T)$ och tydligen är $Na_p/m = ma/N$ och $m/N = a/(RT)$. Jämför diskussionen kring (2.3). Kurvan är $T = a/(R(b - 0,01v))$.
- 2.7 $Z = 1 + \left(\frac{Pb}{RT} - \frac{Pa}{(RT)^2} \right) = 1 + \left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right) \cdot P$. Det är en rät linje $Z(P)$ (varför?) som börjar från $Z = 1$ vid $P_R = 0$. Det stämmer en kort bit med diagrammet.

Kapitel 3

3.1 $1 - (5/6)^{24} \approx 0,987421$

3.2 $P(11) = \frac{1}{8}, \quad P(12) = \frac{25}{216}.$

3.3. Felet i resonemanget är att alla utfall inte är lika sannolika. T.ex. förekommer utfallet (4, 4, 4) endast i en kombination, och har därmed sannolikheten 1/216, medan (1, 5, 6) förekommer i 6 kombinationer, med sannolikheten 1/36 och (2, 5, 5) förekommer i 3 kombinationer (med sannolikheten 1/72). Specifikt är skillnaden att för $n = 12$ finns ett utfall med sannolikhet 1/216, medan ett sådant inte dyker upp för $n = 11$.

3.4 $\bar{x} = 0, \quad \overline{x^2} = 1$

3.5 $\bar{x} = \frac{7}{2} = 3,5$. Här är makro=mikro så entropin är noll.

3.6 $\bar{n} \approx 6$ kan man gissa sig till. Se längre förklaring i lösningsmanual.

3.7 I den här tabellen tar vi som jämförelse med exakta värdet på $\ln N!$ som de flesta miniräknare inte kan räkna ut direkt, men t.ex. MATLAB kan. Uppgiften var alltså att räkna ut med Stirlingapproximationen, inte att räkna ut det exakta värdet.

N	$\ln N!$ exakt	Stirling vanlig	Stirling noggrann
5	4.79	3.04 (64%)	4.77 (99.6%)
10	15.10	13.02 (86%)	15.10 (99.9%)
20	42.34	39.91 (94%)	42.33 (99.99%)
50	148.48	145.60 (98%)	148.48 (99.999%)

Vi ser att runt $N = 50$ börjar den "vanliga" bli rätt så noggrann den också.

3.8 Vi har att $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$. Stoppar vi in $T = cE$ för någon konstant c i (3.30), får vi $\partial(\ln E^{3/2})/\partial E = (\frac{3}{2})/E$, så $E = \frac{3}{2}Nk_B T$.

3.9 Antalet tillstånd är nu närmare $\Omega \approx 10^{1,4 \cdot 10^{28}}$. Det kan verka ganska likt svaret i exemplet, men exponenterna skiljer sig alltså med mer än 10^{27} , så det är enormt många fler tillstånd. Förhållandet är $10^{1 \cdot 10^{28}} / (10^{1 \cdot 10^{28}} + 10^{1,4 \cdot 10^{28}}) \approx 10^{1 \cdot 10^{28}} / 10^{1,4 \cdot 10^{28}} = 10^{-3 \cdot 10^{27}}$, så man kommer definitivt aldrig att observera att entropin spontant fluktuerar ned i ett makroskopiskt system.

3.10 $n_A = 43$, som är mer i termisk jämvikt än $n_A = 42$. Se tentalösning.

3.11 a) $\{(1, 1, 1), (0, 1, 2), (1, 0, 2), (1, 2, 0), (0, 2, 1), (2, 0, 1), (2, 1, 0), (3, 0, 0), (0, 3, 0), (0, 0, 3)\}$ och alltså $\Omega = 10$. Minst en av partiklarna har energin 1: (1, 1, 1), (0, 1, 2), (1, 0, 2), (1, 2, 0), (0, 2, 1), (2, 0, 1), (2, 1, 0), totalt 7st. I 6 st har en av de andra partiklarna energin 2. Svar: 6/7.

b) Enligt ekvation (3.23) har vi $\ln \Omega \approx \ln \frac{(n+N)^{n+N}}{n^n N^N} = (n+N) \ln(n+N) - n \ln n - N \ln N$. För $n \gg N$ har vi $\ln(n+N) = \ln n + \ln(1 + \frac{N}{n})$ (bryt ut n) vilket är $\approx \ln n + N/n$. Tillsammans får vi $\ln \Omega \approx (n+N)(\ln n + N/n) - n \ln n - N \ln N = N + N \ln n - N \ln N$ plus mindre term N^2/n . Största termen är $N \ln n$.

c) Använd formeln $T = 1 / \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = E_0 / \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)$ på största termen: $T \approx E_0 \left(k \frac{N}{n}\right)^{-1} = \frac{E}{Nk_B}$. Vi får tillståndsekvationen $E \approx Nk_B T$.

Kapitel 4

4.1 $\bar{E} = \frac{2\Delta}{e^{\beta\Delta} + 1}, \quad A = -2k_B T \ln \left(1 + e^{-\Delta/k_B T}\right), \quad C_V = 2k_B \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(e^{\Delta/k_B T} + 1)^2}.$

För $T \rightarrow \infty$ (dvs. $\beta \rightarrow 0$) får vi $\bar{E} = \Delta$.

- 4.2 Beräkning som i exemplet ger $\bar{E} = \frac{\Delta}{e^{\beta\Delta} + 1} = p_2\Delta$, så $p_2 = \bar{E}/\Delta$, $p_1 = 1 - p_2$, men om $\Delta > 0$ kan uttrycket $\frac{1}{e^{\beta\Delta} + 1}$ bara ta värden mellan 0 och 0,5, dvs $\bar{E} = 0,6\Delta$, resp. $\bar{E} = \Delta$ är omöjliga.
- 4.3 a) 5%, från Boltzmannfördelningen för $T = 293$ K. b) Attraktiv.
- 4.4 Grundämnen med högre atomnummer (fler laddningar) skall ha högre u_0 , därmed högre a . Se lösningsförslag.
- 4.5 Se tentalösning Tenta 2013-08-15.
- 4.6 $T_{\text{inv}} = 2a/(k_B b) = 1020$ K. (Experimentellt: 780 K.)
- 4.7 Kräv att kritiska punkten är en terrasspunkt, som är en inflektionspunkt: $P'(v) = P''(v) = 0$.
- 4.8 $Z \approx 1 + \left(\frac{1}{8T_R} - \frac{27}{64T_R^2}\right)P_R$.
-